24869/B

HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grossh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grossh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg; auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, der kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. der Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grossh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, der rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grossh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

SUPPLEMENTBAND.

Bearbeitet und herausgegeben

von

DR. A. HUSEMANN UND DR. K. KRAUT.

Zweite Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 8, 10 und 12 Atomen Kohlenstoff.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1868.

SUPPLEMENTBAND

ZU

L. GMELIN'S

HANDBUCH DER CHEMI.

Bearbeitet und herausgegeben

von

DR. AUGUST HUSEMANN,
PROFESSOR AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE IN CHUR,

und

DR. KARL KRAUT,
LEHRER AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE IN HANNOVER.

Zweite Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 8, 10 und 12 Atomen Kohlenstoff, bearbeitet vo
K. Kraut.

CHEMICAL SOCIE
BURLINGTON HOUSE,

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1868.

37

INHALT

der zweiten Abtheilung des Supplementbandes.

Seite

Verbindungen, 8 At. Kohlenstoff haltend 741

Stammkern C^8H^4 741

* Biacetylen C^8H^4. 741. — Mellithsäure $C^8H^2O^2,O^6$. 741. — * Mellithformester $2C^2H^3O,C^8O^6$. 744. — * Mellithvinester $2C^4H^5O$, C^8O^6. 744. — *Anhang:* * Pyromellithsäure. 745.

Stickstoffkern C^8NH^3 746

* Pyrrol C^8NH^3,H^2. 746.

Stickstoffkern C^8NHO^2 746

Euchronsäure $C^{24}Ad^2H^{10}O^6$. 746.

Stammkern C^8H^6 747

* Crotonylen C^8H^6. 747. — * Crotonsäure C^8H^6,O^4. 747. — * Methacrylsäure C^8H^6,O^4. 750. — * Methacrylvinester. 750. — * Hydrobrom-Crotonylen C^8H^6,HBr. 750. — * Zweifach-Bromcrotonylen C^8H^6,Br^2. 751. — * Dreifach-Bromcrotyl oder Zweifach-Brom-Hydrobrom-Crotonylen C^8H^6,HBr,Br^2. 751.

Sauerstoffkern $C^8H^4O^2$ 752

Fumarsäure $C^8H^4O^2,O^6$. 752. — Maleïnsäure $C^8H^4O^2,O^6$. 753. — * Isofumarsäure $C^8H^4O^2,O^6$. 754. — Maleïnanhydrid $C^8H^2O^4,O^2$. 755.

Bromkern C^8BrH^5 755

* Bromcrotonsäure C^8BrH^5,O^4. 755. — * Bromcrotonvinester $C^4H^5O,C^8BrH^4O^3$. 756.

Bromkern $C^8Br^2H^4$ 756

* Bibromcrotonsäure $C^8Br^2H^4,O^4$. 756.

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^3O^2$ 757

* Monobrommaleïnsäure $C^8BrH^3O^2,O^6$. 757. — * Isobrommaleïn-

Seite

säure $C^8BrH^3O^2,O^6$. 760. — * Metabrommaleïnsäure $C^8BrH^3O^2,O^6$. 760. — * Parabrommaleïnsäure $C^8BrH^3O^2,O^6$. 761.

Sauerstoffbromkern $C^8Br^2H^2O^2$ 762

* Bibrommaleïnsäure $C^8Br^2H^2O^2,O^6$. 762.

Sauerstoffchlorkern $C^8ClH^3O^2$ 763

* Chlormaleïnsäure $C^8ClH^3O^2,O^6$. 763.

Sauerstoffchlorkern $C^8Cl^2H^2O^2$ 764

* Chlorfumaryl $C^8Cl^2H^2O^2,O^2$. 764.

Amidkern C^8AdH^5 764

Schwefelsenfsäure C^8AdH^5,S^4. 764.

Amidkern $C^8Ad^2H^2O^2$ 766

Fumaramid $C^8Ad^2H^2O^2,O^2$. 766. — * Fumarimid. 766. — Sinapolin oder Biallylharnstoff $C^2N^2H^2(2C^6H^5)O^2$. 766.

Stickstoffkern C^8NH^5 767

Senföl oder Schwefelcyanallyl C^6H^5,C^2NS^2. 767. — Myronsäure $C^8NH^5S^2,S^2H^2O^8,C^{12}H^{12}O^{12}$. 768.

Stickstoffkern C^8NAdH^4 770

Thiosinamin $C^8N^2H^8S^2$. 770. — * Bromthiosinaminverbindungen. 770. — * Aethylthiosinamin. 772. — * Senföl-Triäthylphosphin $C^8NH^5S^2,3(C^4H^5),P$. 772.

Stickstoffkern $C^8N^2H^4$ 773

* Aethylsinamin $C^8N^2H^3(C^4H^5),H^2$. 773.

Stammkern C^8H^8 774

Bute oder Butylen C^8H^8. 774. — * Pseudobutylen C^8H^8. 775. — * Methylallyl C^2H^3,C^6H^5. 775. — * Butylwasserstoff C^8H^8,H^2. 776. — * Butylalkohol C^8H^8,H^2O^2. 777. — * Butylenhydrat C^8H^8,H^2O^2. 779. — * Isobutylalkohol C^8H^8,H^2O^2. 780. — * Pseudobutylalkohol C^8H^8,H^2O^2. 781. — * Butylglycol C^8H^8,H^2O^4. 783. — Butyral C^8H^8,O^2. 784 (Butylaldehyd, Isobutylaldehyd. 785). — Buttersäure C^8H^8,O^4. 784. — * Isobuttersäure C^8H^8,O^4. 791. — * Butylmilchsäure C^8H^8,O^6. 793. — * Oxybuttersäure C^8H^8,O^6. 794. — * Bimethoxalsäure oder Isooxybuttersäure C^8H^8,O^6. 795. — * Butylmercaptan C^8H^8,H^2S^2. 796. — * Thiobutyrylsäure C^8H^8,S^2O^2. 797. — * Schwefelbutylester $2C^8H^9O,S^2O^6$. 797. — * Butylschwefelsäure $C^8H^{10}O^2,2SO^3$. 797. — * Butterschwefelsäure $C^8H^8,O^4,2SO^3$. 798. — * Iodbutylafer C^8H^8,HI. 798. — * Hydriod-Butylen C^8H^8,HI. 799. — * Iodpseudobutylafer C^8H^8,HI. 800. — * Brombutylafer C^8H^8,HBr. 801. — * Zweifach-Brombutylen C^8H^8,Br^2. 801. — * Chlorbutylafer C^8H^8,HCl. 802. — * Chlorpseudobutylafer C^8H^8,HCl. 802. — Chlorbute oder Zweifach-Chlorbutylen C^8H^8,Cl^2. 803.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns C^8H^8 803

* Butylphosphorigchlorür $C^8H^9PO^2Cl^2$. 803. — * Salpeterbutylester C^8H^9O,NO^5. 803. — * Kohlenbutylester $2C^8H^9O,C^2O^4$. 804. * Schwefelkohlenstoff-Schwefelbutylenafer $C^8H^8S^2,C^2S^4$. 804. — * Ameisenbutylester C^8H^9O,C^2HO^3. 804. — Butterformester C^2H^3O, $C^8H^7O^3$. 804. — * Aethylbutyl C^4H^5,C^8H^9. 804. — * Aethylbutyläther C^4H^5O,C^8H^9O. 805. — * Essigbutylester $C^8H^9O,C^4H^3O^3$. 805.

Seite

* Essigsaures Butylen $C^8H^8,C^4H^4O^4$. 805. — * Essigpseudobutylester $C^8H^9O,C^4H^3O^3$. 806. — * Zweifach-Essigbutylenester $C^8H^8O^2$, $2C^4H^3O^3$. 806. — Buttervinester $C^4H^5O,C^8H^7O^3$. 806. — * Isobuttervinester $C^4H^5O,C^8H^7O^3$. 807. — * Einfach-Butterglycolester $C^4H^4O^2,HO,C^8H^7O^3$. 807. — * Zweifach-Butterglycolester $C^4H^4O^2,2C^8H^7O^3$. 808. — * Glycol-Chlorbutyrin $C^4H^4O^2,Cl,C^8H^7O^2$. 808. — * Essigbutter-Glycolester $C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^8H^7O^3$. 808. — * Butyroglycolvinester $C^4H^5O,C^4H^2(C^8H^7O^2)O^5$. 809. — * Acetyloxybuttervinester $C^4H^5O,C^8H^6(C^4H^3O^2)O^5$. 809. — * Butterallylester $C^6H^5O,C^8H^7O^3$. 809. — * Butterisopropylester $C^6H^7O,C^8H^7O^3$. 810. — * Butyromilchvinester $C^4H^5O,C^6H^4(C^8H^7O^3)O^5$. 810. — * Monobutyrin $C^6H^7O^5,C^8H^7O^3$. 811. — * Bibutyrin $C^6H^8O^6,2C^8H^7O^3$. 811. — Butterfett oder Tributyrin $C^6H^5O^3,3C^8H^7O^3$. 811. — * Butyrobichlorhydrin $C^6H^5,Cl^2,C^8H^7O^4$. 812.

Butyron $C^{14}H^{14}O^2$. 812. — * Methylbutyryl $C^8H^7(C^2H^3)O^2$. 812. * Aethylbutyryl $C^8H^7(C^4H^5)O^2$. 813. — * Methylbutyron $C^{14}H^{13}(C^2H^3)O^2$. 813. — * Butylbutyron $C^{14}H^{13}(C^8H^9)O^2$. 813.

* Butyl C^8H^9,C^8H^9. 813. — * Butyläther C^8H^9O,C^8H^9O. 814. — * Bibutyryl $C^8H^7O^2,C^8H^7O^2$. 815. — Butteranhydrid $C^8H^7O^3$, $C^8H^7O^3$. 815. — * Isobutteranhydrid $C^8H^7O^3,C^8H^7O^3$. 815. — * Butyrylhyperoxyd $C^8H^7O^4,C^8H^7O^4$. 816. — * Buttersaures Iod $3C^8H^7O^2,I,O^6$. 816. — * Butyrooxybuttervinester $C^4H^5O,C^8H^6(C^8H^7O^2)O^5$. 816. — * Schwefelbutyl $2C^8H^9,S^2$. 817. — * Bibutylschwefeloxyd $2C^8H^9,S^2O^2$. 817.

Erythroglucin oder Erythrit $C^8H^6,4(O^2H)$. 817. — * Erythroglucinsäure. 819. — * Erythroschwefelsäure. 820. — * Bichlorhydrin des Erythrits C^8H^6,Cl^2,H^2O^4. 821. — Nitroerythroglucin. 821.

Sauerstoffkern $C^8H^6O^2$ 822

*Brenzitatraubensäure $C^8H^6O^2,O^4$. 822. — Bernsteinsäure $C^8H^6O^2,O^6$. 822. — Bernsteinschwefelsäure $C^8H^6O^8,2SO^3$. 827. — * Succinschwefelsäure $C^8H^6O^8,2SO^3$. 828. — * Aetherbernsteinsäure $C^4H^6O^2$, $C^8H^4O^6$. 828. — Bernsteinvinester $2C^4H^5O,C^8H^4O^6$. 830. — * Biäthylsuccinyl $2C^4H^5,C^8H^4O^4$. 831. — * Aethylenbernsteinsäure $C^4H^4O^2,C^8H^6O^8$. 831. — * Bernsteinglycolester $C^4H^4O^2,C^8H^4O^6$. 832. — * Succinylomilchvinester. 832. — Bernsteinanhydrid $C^8H^4O^4,O^2$. 833.

Iodkern C^8IH^7 834

* Iodbutyryl C^8IH^7,O^2. 834.

Bromkern C^8BrH^7 834

* Monobrombutylen C^8BrH^7. 834. — * Brombutyryl $C^8BrH^7O^2$. 834. — * Monobrombuttersäure C^8BrH^7,O^4. 834. — * Monobrombuttervinester $C^4H^5O,C^8BrH^6O^3$. 837. — * Isobrombuttersäure C^8BrH^7,O^4. 837. — * Zweifach-Brom-Monobrombutylen C^8BrH^7, Br^2. 838.

Bromkern $C^8Br^2H^6$ 838

* Bibrombutylen $C^8Br^2H^6$. 838. — * Bibrombuttersäure $C^8Br^2H^6,O^4$. 838. — Citrabibrombuttersäure $C^8Br^2H^6,O^4$. 839. — * Zweifach-Brom-Bibrombutylen $C^8Br^2H^6,Br^2$. 840.

Bromkern $C^8Br^3H^5$ 841

* Citratribrombuttersäure $C^8Br^3H^5,O^4$. 841.

Seite

Bromkern $C^8Br^4H^4$ 841
* Citratetrabrombuttersäure $C^8Br^4H^4,O^4$. 841.

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^5O^2$ 842
* Monobrombernsteinsäure $C^8BrH^5O^2,O^6$. 842.

Sauerstoffbromkern $C^8Br^2H^4O^2$ 843
* Bibrombernsteinsäure $C^8Br^2H^4O^2,O^6$. 843. — * Bibrombernsteinvinester $2C^4H^5O,C^8Br^2H^2O^6$. 845. — * Isobibrombernsteinsäure $C^8Br^2H^4O^2,O^6$. 846. — * Isobibrombernsteinanhydrid $C^8Br^2H^2O^4$, O^2. 846.

Chlorkern C^8ClH^7 847
Chlorbutyryl C^8ClH^7,O^2. 847. — * Chlorisobutyryl C^8ClH^7,O^2. 847.

Sauerstoffchlorkern $C^8Cl^2H^4O^2$ 847
* Chlorsuccinyl $C^8Cl^2H^4O^2,O^2$. 847. — * Chlorbibromsuccinyl $C^8Br^2Cl^2H^2O^2,O^2$. 848.

Amidkern C^8AdH^7 848
Butyramid C^8AdH^7,O^2. 848. — * Amidobuttersäure C^8AdH^7,O^4. 849. — * Butylamin C^8AdH^7,H^2. 850.

Gepaarte Amidverbindungen 851
* Bimonobrombutyramid $2C^8BrH^6O^2,NH$. 851. — * Butyluräthan. C^8AdH^9,C^2O^4. 852. — * Butyrylharnstoff $C^2N^2H^3(C^8H^7O^2)O^2$. 852. * Base aus Cyanäthylen $C^8H^8Ad^2$. 853. — * Tetrylintriamin $C^8H^7Ad^3$. 853.

Stickstoffkern C^8NH^7 853
Butyronitril C^8NH^7. 853. — Petinin C^8AdH^7,H^2. 853.

Stickstoffkern $C^8NH^5O^2$ 854
Bisuccinamid oder Succinimid $C^8NH^5O^2,O^2$. 854. — * Succinaminsäure $C^8AdH^5O^2,O^4$. 854. — * Trisuccinamid $N^2,3C^8H^4O^4$. 857.

Stickstoffkern $C^8NAdH^2O^4$ 858
Dialursäure $C^8NAdH^2O^4,O^4$. 858. — Hydurilsäure $C^{16}N^4H^6O^6,O^6$. 859. — * Bichlorhydurilsäure $C^{16}N^4Cl^2H^4O^6,O^6$. 862. — Alloxansäure $C^8NAdH^2O^4,O^6$. 863.

Stickstoffkern C^8NAdO^6 864
Alloxan C^8NAdO^6,O^2. 864. — * Isoalloxansäure $C^8NAdH^2O^4,O^6$. 866. — Uramil $C^8NAd^2HO^4,O^2$. 867. — Dilitursäure $C^8N^2H^3XO^6$. 867. — Thionursäure $C^8N^3H^5O^8,2SO^2$. 871. — * Xanthinin $C^8N^3H^3O^4$. 871. — Alloxantin $C^{16}N^2Ad^2O^{12},O^2$. 872. — Purpursäure $C^{16}N^5H^5O^6$, O^6. 872. — Murexan 873.

Hierher gehörende Verbindungen 874
* Barbitursäure $C^8N^2H^4,O^6$. 874. — * Monobrombarbitursäure $C^8N^2BrH^3O^2,O^4$. 876. — * Alloxanbromid oder Bibrombarbitursäure $C^8N^2Br^2H^2O^6$. 876. — * Bibarbitursäure $C^8N^2H^3O^5,C^8N^2H^3O^5$. 878. — * Bibrombibarbitursäure $C^8N^2BrH^2O^5,C^8N^2BrH^2O^5$. 879. — * Violursäure $C^8N^2H^3(NO^2)O^2,O^4$. 880. — * Violantin $C^6N^3H^3O^8$, $C^8N^3H^3O^{10}$. 882. — * Malobiursäure $C^6H^2O^4,C^4N^3H^3O^4$. 883.

Seite

Stammkern C^8H^{10}; Sauerstoffkern $C^8H^6O^4$ 884
Aepfelsäure $C^8H^6O^4,O^6$. 884. — Pilzsäure. 888. — * Inactive Aepfelsäure $C^8H^6O^4,O^6$. 888. — * Isomalsäure $C^8H^6O^4,O^6$. 889. — * Isomalvinester, Weinisomalsäure. 891.

Gepaarte u. von der Aepfelsäure abgeleitete Verbindungen . 891
* Methyläpfelsäure $C^2H^4O^2,C^8H^4O^8$. 891. — * Aepfelformester $2C^2H^3O,C^8H^4O^8$. 891. — * Aepfelvinester $2C^4H^5O,C^8H^4O^8$. 892. — * Acetyloäpfelvinester $2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^8$. 892. — * Monosulfoäpfelsäure $C^8H^6O^2S^2,O^6$. 892.

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^5O^4$ 893
* Monobromäpfelsäure $C^8BrH^5O^4,O^6$. 893.

Amidkern $C^8AdH^5O^4$ 894
Asparagsäure $C^8AdH^5O^4,O^4$. 858 (Active Asparags. 895; inactive Asparags. 897).

Amidkern $C^8Ad^2H^4O^4$ 898
Asparagin $C^8Ad^2H^4O^4,O^2$. 898. — * Malamid $C^8Ad^2H^4O^4,O^2$. 900.

Anhang zum Sauerstoffkern $C^8H^6O^4$; Biglycolverbindungen . 901
* Biglycolsäure $C^8H^6O^4,O^6$. 901. — * Biglycolvinester $2C^4H^5O$, $C^8H^4O^8$. 906. — * Biglycolaminsäure $C^8AdH^5O^4,O^4$. 906. — * Biglycolbiamid $C^8Ad^2H^4O^6$. 907. — * Biglycolimid $C^8H^4O^6,NH$. 908. * Thiobiglycolsäure $C^8H^6S^2O^2,O^6$. 909. — * Thiobiglycolvinester. 910. — * Thiobiglycolaminsäure $C^8AdH^5S^2O^2,O^4$. 910. — * Thiobiglycolimid $C^8H^4S^2O^4,NH$. 911. — * Biglycolamidsäure $C^8NH^7O^2,O^6$. 911. — * Nitrosobiglycolamidsäure $C^8NH^6(NO^2)O^2,O^6$. 915. — * Triglycolamidsäure $C^{12}NH^9O^4,O^8$. 917.

— * Triglycolamidvinester $3C^4H^5O,C^{12}NH^6O^9$. 918. — * Amidotriglycoltriamid $C^{12}NH^6Ad^3O^6$. 919. — * Biglycoläthylensäure $C^{12}H^{10}O^6,O^6$. 920. — * Aethylbiglycolamidsäure $C^8H^6(NC^4H^5)O^2,O^6$. 921. — * Aethyloglycolsäure $C^8H^8O^2,O^4$. 922. — * Aethyloglycolvinester C^4H^5O, $C^8H^7O^5$. 923. — * Aethyloglycolamid $C^8H^7AdO^2$, O^2. 924 (Aethylglycin, Glycinvinester. 925). — * Acetyloglycolsäure $C^8H^6O^4,O^4$. 925. — * Acetyloglycolvinester $C^4H^5O,C^8H^5O^7$. 925.

Stickstoffkern $C^8N^2AdH^7$ 926
Kreatin $C^8N^2AdH^7,O^4$. 926.

Stickstoffkern $C^8N^3H^5O^2$ 928
Kreatinin oder Kratinin $C^8N^3H^5O^2,H^2$. 928. — * Aethyl- oder Vinekreatininverbindungen. 931. — * Base aus Kreatinin $C^8N^4H^8O^4$. 932. — * Zweite Base aus Kreatinin. 934. — * Methylparabansäure $C^6N^2H^3(C^2H^3)O^6$. 934. — * Methylhydantoïn $C^8N^2H^6O^4$. 934.

Stickstoffkern $C^8N^2Ad^2H^2O^4$ 935
Allantoïn $C^8N^2Ad^2H^2O^4,O^2$. 935. — * Glycoluril $C^8N^4H^6O^4$. 937. — Hydantoïnsäure von Schlieper. 938.

Stammkern C^8H^{12}; Sauerstoffkern $C^8H^6O^6$ 938
Tartersäure $C^8H^6O^6,O^6$. 938. — Tartralsäure oder Bitartrylsäure $C^8H^5(C^8H^5O^{10})O^6,O^6$. 954. — Tartrelsäure $C^8H^4O^6,O^4$. 955. — Tarteranhydrid $C^8H^4O^8,O^2$. 956. — * Tarterformester $2C^2H^3O$, $C^8H^4O^{10}$. 956. — * Tartervinester $2C^4H^5O,C^8H^4O^{10}$. 956. — * Tar-

Seite

tralvinester $2C^4H^5O,C^{16}H^8O^{20}$. 957. — * Tarterallylester. 957. — * Erythrotartersäure. 957. — * Nitrotartersäure $C^8X^2H^4O^6,O^6$. 957. — * Tartramid $C^8H^4Ad^2O^6,O^2$. 958. — * Tartraminsäure $C^8H^5AdH^6,O^4$. 959. *Acetylotartervinester $2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$. 959. — * Biacetylotartersäure $C^8H^4(2C^4H^3O^2)O^{12}$. 960. — * Biacetylotarteranhydrid $C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$. 961. — * Biacetylotartervinester $2C^4H^5O,C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$. 962. — * Succinylotartervinester $4C^4H^5O,C^{16}H^6(C^8H^4O^4)O^{20}$. 963.

Traubensäure $C^8H^6O^6,O^6$. 963. — * Traubenformester u. -Vinester. 965. — * Nitrotraubensäure $C^8X^2H^4O^6,O^6$. 965. — * Acetylotraubenvinester $2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$. 966. — * Biacetylotraubenanhydrid $C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$. 966. — Antitartersäure $C^8H^6O^6$, O^6. 967. — * Antitartramid. 967. — * Antitartraminsäure. 967. — * Nicht zerlegbare Traubensäure. $C^8H^6O^6,O^6$. 967. — * Glycoweinsäure $C^8H^6O^6,O^6$. 969. — Gummisäure u. Oxygummisäure. 970.

Verbindungen, 10 At. Kohlenstoff haltend 971

Stammkern $C^{10}H^6$ 971
* Valylen $C^{10}H^6$. 971.

Sauerstoffkern $C^{10}H^4O^2$ 972
Furfurol $C^{10}H^4O^2,O^2$. 972. — * Fucusol. 973. — Thiofurfol $C^{10}H^4O^2,S^2$. 974. — Furfuramid $3C^{10}H^4O^2,N^2$. 974. — Furfurin $C^{30}N^2H^{10}O^6,H^2$. 974. — * Aethylfurfurin $C^{30}N^2H^{11}(C^4H^5)O^6$. 976. Brenzschleimsäure $C^{10}H^4O^2,O^4$. 977. — Brenzschleimvinester. 979. — *Anhang:* *Mucobromsäure $C^8Br^2H^2O^2,O^4$. 979. — * Säure $C^{14}Br^3H^5O^{10}$, aus Mucobromsäure entstehend. 980. — * Mucochlorsäure $C^8Cl^2H^2O^2,O^4$. 980. — * Muconsäure C^8H^2,O^6. 981.

Sauerstoffkern $C^{10}H^2O^4$ 981
Krokonsäure, Kohlenoxydkalium, Rhodizonsäure u. verwandte Säuren. 981 (Uebersicht. 981. — Bildung. 982.) — * Trihydrocarboxylsäure $C^{20}H^6O^{12},4(O^2H)$. 983. — * Bihydrocarboxylsäure $C^{20}H^4O^{12},4(O^2H)$. 983. — * Hydrocarboxylsäure $C^{20}H^2O^{12},4(O^2H)$. 984. — * Carboxylsäure $C^{20}O^{12},4(O^2H)$. 984. — Rhodizonsäure von Will u. Lerch $C^{10}HO^6,3(O^2H)$. 984. — * Oxycarboxylsäure $C^{20}H^{26}O^{46}$. 987. — Krokonsäure $C^{10}O^6,2(O^2H)$. 987. — * Oxykrokonsäure oder Leuconsäure $C^{10}H^5O^{12},3(O^2H)$. 989. — * Hydrokrokonsäure $C^{10}H^2O^6,2(O^2H)$. 990. — * Hydrothiokrokonsäure $C^{10}H^2O^6,S^2H,O^2H$. 990.

Chlorkern $C^{10}ClH^3O^2$ 991
* Chlorpyromucyl $C^{10}ClH^3O^2,O^2$. 991.

Amidkern $C^{10}AdH^3O^2$ 991
Brenzschleimamid $C^{10}AdH^3O^2,O^2$. 991. — * Carbopyrrolsäure $C^{10}AdH^3O^4$. 991. — Carbopyrrolamid oder Bipyromucamid $C^{10}NH^4AdO^2$. 993.

Seite

Stickstoffkern $C^{10}NH^5$ 993

* Pyridin $C^{10}NH^5,H^2$. 993. — * Platosopyridin und Platinopyridin $C^{10}NH^4Pt$ und $C^{10}NH^3Pt$. 996. — * Aethyl- oder Vinepyridin $C^{10}NH^4(C^4H^5)$. 997. — Aethylenbipyridylverbindungen. 998.

Stammkern $C^{10}H^8$ 998

* Isopren $C^{10}H^8$. 998. — * Valerylen $C^{10}H^8$. 999. — * Valerylenmonhydrat $C^{10}H^8,H,HO^2$. 999. — * Einfach-Hydriod-Valerylen $C^{10}H^8,HI$. 1000. — * Zweifach-Bromvalerylen $C^{10}H^8,Br^2$. 1000. — * Einfach-Hydrobrom-Valerylen $C^{10}H^8,HBr$. 1000. — * Einfach-Hydrochlor-Valerylen $C^{10}H^8,HCl$. 1000. — * Einfach-essigs. Valerylen $C^{10}H^8,C^4H^4O^4$. 1000. — * Vierfach-Bromvalerylen $C^{10}H^8,Br^4$. 1000. — * Zweifach-Hydrochlor-Valerylen $C^{10}H^8,2HCl$. 1001. — * Zweifach-essigs. Valerylen $C^{10}H^8,2C^4H^4O^4$. 1001.

Guajacen $C^{10}H^8,O^2$. 1001. — Angeliksäure $C^{10}H^8,O^4$. 1001. — Angeliksäureanhydrid. $C^{10}H^7O^3,C^{10}H^7O^3$. 1002. — * Methylcrotonsäure $C^{10}H^8,O^4$. 1002. — Methylcrotonvinester $C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$. 1002. — * Asafötidaöl. 1003.

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^2$ 1003

Citrakonsäure $C^{10}H^6O^2,O^6$. 1003. — Itakonsäure $C^{10}H^6O^2,O^6$. 1005. * Mesakonsäure $C^{10}H^6O^2,O^6$. 1006. — * Mesakonvinester $2C^4H^5O$, $C^{10}H^4O^6$. 1010.*) — Lipinsäure. 1010.

Sauerstoffkern $C^{10}H^4O^4$ 1011

Citrakonanhydrid $C^{10}H^4O^4,O^2$. 1011. — * Chlorpyrocitryl $C^{10}Cl^2H^4O^2$, O^2. 1011. — * Citrakonimid $C^{10}H^4O^4,NH$. 1012. Pyromekonsäure $C^{10}H^4O^4,O^2$. 1012. — * Akonsäure $C^{10}H^4O^4,O^4$. 1010 a.

Iodkern $C^{10}IH^3O^4$ 1011a

* Iodpyromekonsäure $C^{10}IH^3O^4,O^2$. 1011a. — *Anhang:* * Iodomekon $C^6H^4I^8O^6$. 1011a.

Bromkern $C^{10}BrH^7$ 1012a

* Monobromvalerylen $C^{10}BrH^7$. 1012a.

Bromkern $C^{10}BrH^3O^4$ 1012a

* Monobromcitrakonsäure $C^{10}BrH^5O^8$, und -Anhydrid, $C^{10}BrH^3O^4$, O^2. 1012a. — * Brompyromekonsäure $C^{10}BrH^3O^4,O^2$. 1013.

Amidkern $C^{10}Ad^2H^2O^4$ 1014

Nitrotheïn oder Cholestrophan $C^{10}Ad^2H^2O^4,O^2$. 1014.

Stickstoffkern $C^{10}N^4H^4$ 1014

* Sarkin oder Hypoxanthin $C^{10}N^4H^4,O^2$. 1014. — Xanthin oder Xanthicoxyd $C^{10}N^4H^4,O^4$. 1019. — Harnsäure $C^{10}N^4H^4,O^6$. 1022 (Chloralursäure. 1023). — * Harnsäurevinester. 1026.

Stickstoffamidkern $C^{10}N^4AdH^3$ 1026

Guanin $C^{10}N^4AdH^3,O^2$. 1026. — Ueberharnsäure. 1030. — * Pseudoharnsäure $C^{10}N^4H^6O^4,O^4$. 1030. — * Uroxansäure $C^{10}N^4H^{10}O^6,O^6$. 1032. — * Kynurensäure. 1033.

---

*) Die Seitenzahlen 1009 bis 1012 sind durch Versehen zwei Mal benutzt. — Die 2. Reihe ist hier und im Register mit einem **a** bezeichnet.

Seite

Stammkern $C^{10}H^{10}$ 1034

Amylen oder Myle $C^{10}H^{10}$. 1034. — Amylwasserstoff oder Lemyle $C^{10}H^{10},H^2$. 1038. — Myläther $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{11}O$. 1039. — * Amylenäther oder Pseudoamyläther. $2C^{10}H^{10},H^2O^2$. 1040. — Mylalkohol $C^{10}H^{10},H^2O^2$. 1040 (Thalliummylalkoholat. 1044). — * Amylenhydrat oder Pseudomylalkohol $C^{10}H^{10},H^2O^2$. 1045. — * Aethylbimethylcarbinol $C^{10}H^{10},H^2O^2$. 1046. — Mylaldid oder Valeral $C^{10}H^{10},O^2$. 1047. — * Amylenoxyd $C^{10}H^{10},O^2$. 1052. — * Amylglycol $C^{10}H^{10},H^2O^4$. 1052. — Baldriansäure oder Isopropacetsäure $C^{10}H^{10},O^4$. 1053. — * Rechtsbaldriansäure $C^{10}H^{10},O^4$. 1057. — — * Valerolactinsäure $C^{10}H^{10},O^6$. 1058. — * Aethomethoxalsäure $C^{10}H^{10},O^6$. 1059. — Schwefelmylafer $C^{10}H^{10},HS$. 1060. — Mylemercaptan $C^{10}H^{10},H^2S^2$. 1060. — Iodmylafer $C^{10}H^{10},HI$. 1060. — * Hydriod-Amylen oder Iodpseudomylafer $C^{10}H^{10},HI$. 1062. — * Brommylafer $C^{10}H^{10},HBr$. 1063. — * Hydrobrom-Amylen oder Brompseudomylafer $C^{10}H^{0},HBr$. 1063. — * Zweifach-Bromamylen $C^{10}H^{10},Br^2$. 1063. — Chlormylafer $C^{10}H^{10},HCl$. 1064. — * Hydrochlor-Amylen oder Chlorpseudomylafer $C^{10}H^{10},HCl$. 1065. — * Zweifach-Chloramylen $C^{10}H^{10},Cl^2$. 1066. — * Amylenchlorhydrin $C^{10}H^{10},Cl,HO^2$. 1067. — Chloramylal. 1067.

Kohlenmylester $2C^{10}H^{11}O,C^2O^4$. 1068. — Drittel-Bormylester $3C^{10}H^{11}O,BO^3$. 1068. — Doppelt-Bormylester. 1068. — * Einfach-Bormylester $C^{10}H^{11}O,BO^3$. 1068. — Phosphorigmylester. 1069. — * Amylphosphorigchlorür $C^{10}H^{11},PO^2,Cl^2$. 1069. — * Amylphosphorsäure $C^{10}H^{11}O,2HO,PO^5$. 1070. — * Biamylphosphorsäure $2C^{10}H^{11}O,HO,PO^5$. 1071. — * Biamylschwefeloxyd $2C^{10}H^{11},S^2O^2$. 1073. — Amylschwefligsäure $C^{10}H^{12}O^2,2SO^2$. 1074. — * Schwefligmylester $2C^{10}H^{11}O,S^2O^4$. 1074. — Amylschwefelsäure $C^{10}H^{12}O^2$, $2SO^3$. 1075. — * Verbindung $C^{10}H^{10}S^2O^6$. 1075. — * Schwefelkohlenstoff-Schwefelamylafer $2C^{10}H^{11}S,C^2S^4$. 1075. — * Schwefelkohlenstoff-Schwefelamylenafer $C^{10}H^{10}S^2,C^2S^4$. 1076. — Amylxanthonsäure $C^{10}H^{12}O^2,2CS^2$. 1076. — * Amylxanthonvinester $C^4H^5O,C^{10}H^{10}O,2CS^2$. 1076. — * Amylbioxysulfocarbonat $2(C^2S^2)$, $2(C^{10}H^{11}O^2),S^4$. 1076. — * Schwefelphosphormylester $3C^{10}H^{11}S,PS^5$. 1076. — * Biamylbisulfophosphorsäure $2C^{10}H^{11}O,HS,PS^3O^2$. 1077. * Amylenbichlorosulfid $C^{10}H^{10}Cl^2S^2$. 1078. — * Amylenbisulfochlorid $2C^{10}H^{10},Cl^2,S^4$. 1078. — * Amylenbisulfid $C^{10}H^{10}S^2$. 1080. — * Fusilbisulfid $2C^{10}H^{9},S^4$. 1080. — * Bisulfamylenoxydhydrat $2C^{10}H^{10},2(HO^2),S^4$. 1080. — * Bisulfamylenoxyd $2C^{10}H^{10},O^2,S^4$. 1081. — Quadrochloramylsulfid $C^{10}Cl^4H^7S$. 1081. — * Amylenbithiocyanid $2C^{10}H^{10},Cy^2,S^4$. 1081. — * Amylenbithiobithiocyanid $2C^{10}H^{10},2(CyS^2),S^4$. 1082.

Salpetrigmylester $C^{10}H^{11}O,NO^3$. 1082. — Salpetermylester $C^{10}H^{11}O$, NO^5. 1084. — * Amylenbinitroxyd $C^{10}H^{10}X^2$. 1085. — * Amylonitrophosphorige Säure $C^{20}H^{23}PNO^8$. 1086.

* Methylamyläther $C^2H^3O,C^{10}H^{11}O$. 1086. — Ameisenmylester $C^{10}H^{11}O,C^2HO^3$. 1087. — Baldrianformester $C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$. 1087. — * Bimethylvaleral $C^{10}H^{10}(2C^2H^3)O^4$. 1087. — * Schwefligtrichlormethylmylester $C^2Cl^3O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$. 1087. — * Cyanmylafer oder Capronitril $C^{10}H^{10},C^2NH$. 1088. — * Hydrocyan-Amylen oder Cyanpseudomylafer $C^{10}H^{10},HCy$. 1088. — * Cyanamyl oder Amylcyanür. $C^{10}H^{11}Cy$. 1088. — * Zweifach-Cyanamylen $C^{10}H^{10}$, Cy^2. 1089. — * Cyansäuremylester $C^{10}H^{11}O,CyO$. 1089. — * Cyan-

Seite

saures Amylen oder Cyansäurepseudomylester $C^{10}H^{10},CyHO^2$. 1089. — * Cyanvaleryl $C^{10}H^9O^2,Cy$. 1090. — Schwefelcyanmylafer $C^{10}H^{10},C^2NHS^2$. 1090.

* Aethylamyläther C^4H^5O, $C^{10}H^{11}O$. 1090. — * Aethylpseudoamyläther $C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$. 1091. — * Drittel-Borvinmylester. 1092. — * Schwefeläthylamyl $C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2$. 1093. — * Aethylamylschwefeloxyd $C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2O^2$. 1094. — * Schwefligvinmylester $C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$. 1094. — * Kieselvinmylester. 1095. — Essigmylester $C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$. 1096. — * Essigpseudomylester oder Essigsaures Amylen $C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$. 1096. — * Monobromessigmylester $C^{10}H^{11}O,C^4BrH^2O^3$. 1097. — * Bibromessigmylester $C^{10}H^{11}O,C^4Br^2HO^3$. 1097. — * Essigamylglycolester. 1097. — Baldrianvinester oder Isopropacetvinester $C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$. 1097. — * Aethomethoxalvinester $C^4H^5O,C^{10}H^9O^5$. 1098. — * Biamylacetal $C^4H^4(2C^{10}H^{11})O^4$. 1099. — * Biäthylvaleral $C^{10}H^{10}(2C^4H^5)O^4$. 1099. — * Biacetvaleral $C^{10}H^{10}(2C^4H^3O^2)O^4$. 1099. — * Einfach-Baldrianglycolester $C^4H^4O^2,HO,C^{10}H^9O^3$. 1100. — * Zweifach-Baldrianglycolester $C^4H^4O^2,2C^{10}H^9O^3$. 1100. — * Essigbaldrian-Glycolester $C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^{10}H^9O^3$. 1100. — Oxalmylester $2C^{10}H^{11}O$, C^4O^6. 1100. — Allophanmylester. 1101.

* Allylamyläther $C^6H^5O,C^{10}H^{11}O$. 1101. — * Propionmylester $C^{10}H^{11}O,C^6H^5O^3$. 1101. — * Baldrianallylester $C^6H^5O,C^{10}H^9O^3$. 1101. — * Amylglycidäther $C^6H^4,O^2H,O^2H^{10}O^{11}$. 1102. — * Amylglycerin $C^6H^5,2(O^2H),O^2C^{10}H^{11}$. 1102. — * Aethylamylglycerin $C^6H^5,O^2H,O^2C^4H^5,O^2C^{10}H^{11}$. 1103. — * Biamylglycerin C^6H^5,O^2H, $2(O^2C^{10}H^{11})$. 1103. — * Triamylglycerin $C^6H^5,3(O^2C^{10}H^{11})$. 1103. — * Amyljodhydrin $C^6H^5,O^2H,O^2C^{10}H^{11},I$. 1103. — * Amylchlorhydrin $C^6H^5,O^2H,O^2C^{10}H^{11},Cl$. 1104. — * Valeroglyceral $C^6H^6O^4$, $C^{10}H^{10}O^2$. 1104. — * Monovalerin $C^6H^5,O^2C^{10}H^9O^2,2(O^2H)$. 1104. — * Bivalerin $C^6H^5,2(O^2C^{10}H^{11}),O^2H$. 1105. — Baldrianfett oder Trivalerin $C^6H^5,3(O^2C^{10}H^9O^2)$. 1105. — * Valerobichlorhydrin $C^6H^5,Cl^2,O^2C^{10}H^9O^2$. 1106.

Valeron $C^{10}H^{10}O^2,C^8H^8$. 1106. — * Methylvaleron C^2H^3,C^8H^9, C^2O^2. 1106. — * Methylamylaceton $C^2H^3,C^{10}H^{11},C^2O^2$. 1106. — * Buttermylester $C^{10}H^{11}O,C^8H^7O^3$. 1107. — * Bernsteinmylester $2C^{10}H^{11}O,C^8H^4O^6$. 1107. — * Aethyloglycolmylester $C^{10}H^{11}O,C^8H^7O^5$. 1108. — * Amyläpfelsäure $C^{10}H^{12}O^2,C^8H^4O^8$. 1108. — * Amyltartersäure $C^{10}H^{10}O^2,C^8H^4O^{10}$. 1109. — Baldrianmylester $C^{10}H^{11}O$, $C^{10}H^9O^3$. 1110. — * Biamylvaleral $C^{10}H^{10}(2C^{10}H^{11})O^4$. 1110. — Baldriananhydrid $C^{10}H^9O^3,C^{10}H^9O^3$. 1110. — * Valerylhyperoxyd $C^{10}H^9O^4,C^{10}H^9O^4$. 1110.

Sauerstoffkern $C^{10}H^8O^2$ 1110

Brenzweinsäure $C^{10}H^8O^2,O^6$. 1110. — * Pyrotartrimid oder Bipyrotartramid $C^{10}H^6O^4,NH$. 1112.

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^4$ 1113

* Parakonsäure $C^{10}H^6O^4,O^4$. 1113.

Iodkern $C^{10}IH^7O^2$ 1114

* Itamonojodbrenzweinsäure $C^{10}IH^7O^2,O^6$. 1114.

Seite

Bromkern $C^{10}BrH^9$ 1114

* Monobromamylen $C^{10}BrH^9$. 1114. — * Monobrombaldriansäure $C^{10}BrH^9,O^4$. 1115. — * Zweifach-Brom-Monobromamylen $C^{10}BrH^9$, Br^2. 1116 (Zweifach-Essig-Bromamylglycolester, Bromamylglycol, Amylglycerin. 1117).

Bromkern $C^{10}BrH^7O^2$ 1117

* Itamonobrombrenzweinsäure $C^{10}BrH^7O^2,O^6$. 1117.

Bromkern $C^{10}Br^2H^8$ 1117

* Angelikbibrombaldriansäure $C^{10}BrH^8,O^4$. 1117. — * Bromangelikvinester. 1119.

Bromkern $C^{10}Br^2H^6O^2$ 1119

* Citrabibrombrenzweinsäure. $C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$. 1119. — * Itabibrombrenzweinsäure $C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$. 1120. — * Mesabibrombrenzweinsäure $C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$. 1121.

Chlorkern $C^{10}ClH^9$ 1121

* Monochloramylen $C^{10}ClH^9$. 1121. — * Chlorvaleryl $C^{10}H^9O^2,Cl$. 1121. — * Zweifach-Chlor-Monochloramylen $C^{10}ClH^9,Cl^2$. 1122.

Chlorkern $C^{10}ClH^7O^2$ 1122

* Citramonochlorbrenzweinsäure $C^{10}ClH^7O^2,O^6$. 1122. — * Itamonochlorbrenzweinsäure $C^{10}ClH^7O^2,O^6$. 1123. — * Mesamonochlorbrenzweinsäure $C^{10}ClH^7O^2,O^6$. 1123.

Chlorkern $C^{10}Cl^2H^8$ 1124

* Bichlormylaldid $C^{10}Cl^2H^8,O^2$. 1124. — * Bichlorsalpetrigmylester $C^{10}Cl^2H^9O,NO^3$. 1124. — * Zweifach-Chlor-Bichloramylen $C^{10}Cl^2H^8,Cl^2$. 1124.

Chlorkern $C^{10}Cl^3H^7$ 1125

* Trichloramylen $C^{10}Cl^3H^7$. 1125.

Nitrokern $C^{10}XH^9$ 1125

* Nitrobaldriansäure $C^{10}XH^9,O^4$. 1125.

Amidkern $C^{10}AdH^9$ 1126

Amylamin $C^{10}H^{10},NH^2$. 1126. — * Isoamylamin $C^{10}AdH^9,H^2$. 1127. — * Caespitin $C^{10}NH^{13}$. 1129. — * Aethylamylamin $C^4H^5,C^{10}H^{11},HN$. 1129. — * Biamylamin $2C^{10}H^{11},HN$. 1129. — * Methyläthylamylamin $C^2H^3,C^4H^5,C^{10}H^{11},N$. 1130. — * Biäthylamylamin $2C^4H^5,C^{10}H^{11},N$. 1130. — * Triamylamin $3C^{10}H^{11},N$. 1130. — * Dreifach-Iod-Trimethylamylammonium. 1131. — * Methylbiäthylamylammonverbindungen. 1131. — * Triäthylamylammonverbindungen. 1131. — * Tetramylammonverbindungen. 1132.

* Amylfurfurin $C^{30}N^2H^{11}(C^{10}H^{11})O^6$. 1133. — * Amidobaldriansäure $C^{10}AdH^9,O^4$. 1133.

Amidkern $C^{10}Ad^2H^2O^6$ 1135

Inosinsäure. 1135.

Stickstoffkern $C^{10}NH^9$ 1136

Piperidin $C^{10}NH^9,H^2$. 1136. — * Stickoxydpiperidin $C^{10}NH^{10}(NO^2)$. 1136. — Valeronitril $C^{10}NH^9$. 1137. — Amylharnstoff $C^2N^2H^3(C^{10}H^{11})O^2$. 1137. — * Pseudoamylenharnstoff $C^2N^2H^3(C^{10}H^{11})O^2$.

Seite

1137. — * Pseudobiamylenharnstoff $C^2N^2H^2(2C^{10}H^{11})O^2$. 1137. — Valerylharnstoff $C^2N^2H^3O^2,C^{10}H^9O^2$. 1138. — * Trioxyamyliden $3C^{10}H^{11}O^2,N$. 1138. — * Base aus Mylaldidammoniak und Blausäure $C^{36}N^5H^{33}$. 1139. — * Valeraldin $C^{30}NH^{31}S^4$. 1140. — * Amylxanthonamid $C^2S^2,C^{10}H^{11}O^2,NH^2$. 1140. — * Amylsulfocarbaminsäure $C^2H(NH,C^{10}H^{11})S^4$. 1141.

Amylverbindungen, Phosphor-, Tellur-, Arsen- oder Metallkerne haltend 1142

* Trimethylamylphosphoniumverb. 1142. — * Triäthylamylphosphoniumverb. 1142. — * Telluramyl. 1143. — * Bimethylbiamylarsoniumverbind. 1143. — * Stibbiamyl $2C^{10}H^{11},Sb$. 1144. — * Stibtriamyl $3C^{10}H^{11},Sb$. 1144. — * Zinkamyl $2C^{10}H^{11},Zn^2$. 1146. — * Stannamyl. 1147. — * Bleiamyl $3C^{10}H^{11},Pb^2$. 1150. — * Quecksilberamyl $2C^{10}H^{11},Hg^2$. 1151.

Anhang zu den Verbindungen der Amylreihe 1153

* Amyloglycolsäure $C^{14}H^{14}O^2,O^4$. 1153. — * Amyloglycolvinester $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$. 1155.

* Aethylamyl $C^4H^5,C^{10}H^{11}$. 1156. — * Isopropylamyl $C^6H^7,C^{10}H^{11}$. 1156. — * Butylamyl $C^8H^9,C^{10}H^{11}$. 1157. — * Amyl $C^{10}H^{11},C^{10}H^{11}$. 1157. — * Biamylen $C^{20}H^{20}$. 1159. — * Zweifach-Brombiamylen $C^{20}H^{20},Br^2$. 1160. — * Zweifach-Chlor-Monochlorbiamylen $C^{20}ClH^{19},Cl^2$. 1161. — * Triamylen $C^{30}H^{30}$. 1161. — * Tetramylen $C^{40}H^{40}$. 1161.

* Aethylbivaleriansäure. 1162. — * Bivalerylenbivaleriansäure. 1162. — * Bivalerylenbivalerianvinester. 1163.

Stammkern $C^{10}H^{12}$; Sauerstoffkern $C^{10}H^8O^4$ 1163

* Citramalsäure $C^{10}H^8O^4,O^6$. 1163. — * Itamalsäure $C^{10}H^8O^4,O^6$. 1165.

Chlorkern $C^{10}ClH^7O^4$ 1166

* Chlorcitramalsäure $C^{10}ClH^7O^4,O^6$. 1166.

Stammkern $C^{10}H^{14}$; Sauerstoffkern $C^{10}H^8O^6$ 1168

* Citraweinsäure $C^{10}H^8O^6,O^6$. 1168. — * Itaweinsäure $C^{10}H^8O^6,O^6$. 1169.

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^8$ 1171

* Desoxalsäure $C^{10}H^6O^8,O^8$. 1171. — * Desoxalvinester $3C^4H^5O,C^{10}H^3O^{13}$. 1173. — * Flüssiger Desoxalvinester. 1175.

Stickstoffkern $C^{10}NH^{11}O^2$ 1175

* Cholin oder Neurin $C^{10}NH^{11}O^2,H^2$. 1175. — * Acetylneurin. 1178.

Stickstoffkern $C^{10}NH^9O^4$ 1178

* Lycin $C^{10}NH^9O^4,H^2$. 1178. — * Glutaminsäure $C^{10}NH^9O^4,O^4$. 1180.

Stammkern $C^{10}H^{16}$; Sauerstoffkern $C^{10}H^8O^8$ 1181

* Aposorbinsäure $C^{10}H^8O^8,O^6$. 1181.

Seite

Verbindungen, 12 At. Kohlenstoff haltend 1182

(Mit Ausschluss der sogen. aromatischen, namentlich der vom Benzol sich ableitenden Verbindungen.)

Stammkern $C^{12}H^6$; Stickstoffkern $C^{12}NH^5$ 1182

Pikolin oder Odorin $C^{12}AdH^3,H^2$. 1182. — * Aethyl- oder Vinepikolin $C^{12}NH^6(C^4H^5)$. 1183. — * Trichlorpikolin $C^{12}NCl^3H^4$. 1184. — * Parapikolin $C^{12}NH^7,C^{12}NH^7$. 1185.

Stammkern $C^{12}H^8$ 1185

* Sorbinsäure und Parasorbinsäure $C^{12}H^8,O^4$. 1185. — * Sorbinvinester 1187. — * Sorbamid. 1187.

Sauerstoffkern $C^{12}H^4O^4$ 1188

Komensäure $C^{12}H^4O^4,O^6$. 1188. — Weinkomensäure $C^4H^6O^2,C^{12}H^2O^8$. 1188.

Sauerstoffchlorkern $C^{12}ClH^3O^4$ und Bromkern $C^{12}BrH^3O^4$. 1188

Chlorkomensäure $C^{12}ClH^3O^4,O^6$. 1188. — Bromkomensäure $C^{12}BrH^3O^4$, O^6. 1188.

Sauerstoffchlorkern $C^{12}Cl^2H^4O^2$ 1188

* Bichlormuconsäure $C^{12}Cl^2H^4O^2,O^6$. 1188. — * Bichlormuconvinester $2C^4H^5O,C^{12}Cl^2H^2O^6$. 1190. — * Chlorbichlormuconyl $C^{12}Cl^2H^2O^4,Cl^2$. 1190.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{12}NH^5O^2$ 1190

Komenaminsäure $C^{12}NH^5O^2,O^6$. 1190. — * Komenaminvinester. 1191.

Stammkern $C^{12}H^{10}$ 1192

* Hexoylen $C^{12}H^{10}$. 1192. — Valerol $C^{12}H^{10},O^2$. 1192. — * Aethylcrotonsäure $C^{12}H^{10},O^4$. 1192. — * Aethylcrotonvinester C^4H^5O, $C^{12}H^9O^3$. 1194.

Sauerstoffkern $C^{12}H^8O^2$ 1194

Guajaksäure $C^{12}H^8O^2,O^4$. 1194. — * Muconsäure $C^{12}H^8O^2,O^6$. 1194.

Sauerstoffkern $C^{12}H^6O^4$ 1195

Akonitsäure $C^{12}H^6O^4,O^8$. 1195. — * Acekonitsäure. 1196. — * Citracetsäure. 1197. — * Phenakonsäure $C^{12}H^6O^4,O^8$. 1197.

Stammkern $C^{12}H^{12}$ 1200

* Hexylen oder Caproylen $C^{12}H^{12}$. 1200. — * Hexylwasserstoff $C^{12}H^{12},H^2$. 1201. — * Biisopropyl C^6H^7,C^6H^7. 1203. — * Betahexyläther $C^{12}H^{13}O,C^{12}H^{13}O$. 1204. — * Caproyl- oder Hexylalkohol $C^{12}H^{12},H^2O^2$. 1204. — * Betahexylalkohol $C^{12}H^{12},H^2O^2$. 1205. — * Methylbiäthylcarbinol $C^{12}H^{12},H^2O^2$. 1206. — * Propylbimethylcarbinol $C^{12}H^{12},H^2O^2$. 1207. — * Capronaldehyd $C^{12}H^{12}$, O^2. 1207. — * Betahexylaldehyd $C^{12}H^{12},O^2$. 1208. — * Hexylglycol $C^{12}H^{12},H^2O^4$. 1208 (Hexylglycolchlorhydrin. 1209. — Hexylenoxyd. 1209). — Capronsäure $C^{12}H^{12},O^4$. 1209. — * Isocapronsäure $C^{12}H^{12},O^4$. 1211. — * Biäthylessigsäure $C^{12}H^{12},O^4$. 1211. — Leucinsäure $C^{12}H^{12},O^6$. 1212. — * Biäthoxalsäure $C^{12}H^{12},O^6$. 1214. — * Hexylmercaptan $C^{12}H^{12}.H^2S^2$. 1215. — * Betahexylmercaptan $C^{12}H^{12},H^2S^2$. 1216. — * Schwefelhexyl $C^{12}H^{13}S,C^{12}H^{13}S$. 1216. — * Iodhexylafer $C^{12}H^{12},HI$. 1217. — Iodbetahexylafer $C^{12}H^{12}$,

Seite

HI. 1217. — * Zweifach-Bromhexylen $C^{12}H^{12},Br^2$. 1219. — * Chlorhexylafer $C^{12}H^{12},HCl$. 1219. — * Zweifach-Chlorhexylen $C^{12}H^{12},Cl^2$. 1220. — * Hexylschweflige Säure $C^{12}H^{14}O^2,S^2O^4$. 1221. — * Betahexylschwefelsäure $C^{12}H^{14}O^2,2SO^3$. 1221. (* Caproyl- oder Hexylschwefelsäure. 1221.)

* Cyanhexylafer $C^{12}H^{12},HCy$. 1222. — * Cyansäurehexylester $C^{12}H^{13}O,CyO$. 1222. — * Schwefelcyanhexylafer $C^{12}H^{12},HCyS^2$. 1222. — * Drittelcyanurhexylester $3C^{12}H^{13}O,Cy^3O^3$. 1223.

* Aethylhexyläther $C^4H^5O,C^{12}H^{13}O$. 1223. — * Essighexylester $C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$. 1223. — * Essigbetahexylester $C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$. 1224. — * Essighexylglycolester $C^{12}H^{12}O^2,2C^4H^3O^3$. 1224. — Capronvinester. 1224. — Capronsäureanhydrid. 1224. — * Biäthylessigvinester $C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$. 1224. — * Biäthoxalformester $C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^5$. 1225. — * Biäthoxalvinester $C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5$. 1225. — * Biäthoxalmylester $C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^5$. 1227.

Anhang zu den Hexylverbindungen 1227

* Methylcaproyl $C^2H^3,C^{12}H^{13}$. 1227. — * Butylcaproyl $C^8H^9,C^{12}H^{13}$. 1228. — * Caproyl $C^{12}H^{13},C^{12}H^{13}$. 1228.

Anhang zu Biäthoxalsäure 1229

* Amylhydroxalsäure $C^{14}H^{14}O^2,O^4$. 1229. — * Amylhydroxalvinester $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$. 1230. — * Aethylamylhydroxalsäure $C^{18}H^{18}O^2,O^4$. 1230. — * Aethylamylhydroxalvinester $C^4H^5O,O^{18}H^{17}O^5$. 1231. — * Biamyloxalsäure $C^{24}H^{24}O^2,O^4$. 1231. — * Biamyloxalvinester $C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^5$. 1231. — * Biamyloxalmylester $C^{10}H^{11}O,C^{24}H^{23}O^5$. 1231.

Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^2$ 1232

Pyroterebilsäure $C^{12}H^{10}O^2,O^2$. 1232. — Adipinsäure $C^{12}H^{10}O^2,O^6$. 1232. — Adipinvinester. 1234.

Sauerstoffkern $C^{12}H^8O^4$ 1234

* Pyrisomalsäure $C^{12}H^8O^4,O^6$. 1234. — * Tricarballylsäure $C^{12}H^8O^4,O^8$. 1234. — * Tricarballylvinester $3C^4H^5O,C^{12}H^5O^9$. 1237. — * Glycerintricarballylsäure $C^6H^7O^5,C^{12}H^7O^{11}$. 1237. — * Tricarbmylester $3C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O^9$. 1238.

Bromkern $C^{12}BrH^{11}$ 1238

* Monobromhexylen $C^{12}BrH^{11}$. 1238. — * Zweifach-Brom-Monobromhexylen $C^{12}BrH^{11},Br^2$. 1238.

Chlorkern $C^{12}ClH^{11}$ 1239

* Chlorcaproyl $C^{12}H^{11}O^2,Cl$. 1239. — * Zweifach-Chlor-Monochlorhexylen $C^{12}ClH^{11},Cl^2$. 1239.

Chlorkern $C^{12}Cl^2H^{10}$ 1239

* Zweifach-Chlor-Bichlorhexylen $C^{12}Cl^2H^{10},Cl^2$. 1239.

Chlorkern $C^{12}Cl^4H^8$ 1240

* Zweifach-Chlor-Quadrichlorhexylen $C^{12}Cl^4H^8,Cl^2$. 1240.

Amidkern $C^{12}AdH^{11}$ 1240

* Hexylamin $C^{12}H^{13},H^2N$. 1240. — * Bihexylamin $2C^{12}H^{13},HN$. 1241. — * Tricapronylamin oder Trihexylamin $3C^{12}H^{13},N$. 1241. — * Aethyltricapronylammoniumverbindung. 1242. — Leucin $C^{12}AdH^{11},O^4$. 1243. — * Leucinimid $C^{12}H^{10}O^2,HN$. 1246. — * He-

Seite

xylharnstoff $C^2N^2H^3(C^{12}H^{13})O^2$. 1247. — * Betahexylharnstoff $C^2N^2H^3(C^{12}H^{13})O^2$. 1248.

Sauerstoffstickstoffamidkern $C^{12}NAdH^4O^6$ 1248
Amalinsäure $C^{12}NAdH^4O^6,O^2$. 1248.

Stammkern $C^{12}H^{14}$; Sauerstoffkern $C^{12}H^8O^6$ 1249
Citronsäure $C^{12}H^8O^6,O^8$. 1249. — * Oxychlorcitronsäure. 1256. — Drittel-Citronformester $3C^2H^3O,C^{12}H^5O^{11}$. 1256. — Drittel-Citronvinester $3C^4H^5O,C^{12}H^5O^{11}$. 1256. — * Acetylocitronvinester $3C^4H^5O,C^{12}H^4(C^4H^3O^2)O^{11}$. 1257. — * Glycerincitronsäure. 1257. — * Amylcitronsäure $C^{10}H^{12}O^2,C^{12}H^6O^{12}$. 1258. — * Aethylamylcitronsäure $C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,C^{12}H^6O^{12}$. 1259.

Chlorkern $C^{12}Cl^3H^7O^4$ 1259
* Trichlorphenomalsäure $C^{12}Cl^3H^7O^4,O^6$. 1259.

Stammkern $C^{12}H^{16}$; Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^6$ 1261
* Hydrocitronsäure $C^{12}H^{10}O^6,O^8$. 1261.

Stammkern $C^{12}H^{18}$; Sauerstoffkern $C^{12}H^{12}O^6$ 1261
Milchsäure s. Suppl. 603, Milchvinester 612, Fleischmilchsäure 610, Milchsäureanhydrid 610.

Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^8$ 1262
* Isobiglycoläthylensäure $C^{12}H^{10}O^8,O^4$. 1262.

Stammkern $C^{12}H^{20}$; Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^{10}$ 1264
Schleimsäure $C^{12}H^{10}O^{10},O^6$. 1264. — Zuckersäure $C^{12}H^{10}O^{10},O^6$. 1266. — * Zuckervinester $2C^4H^5O,C^{12}H^8O^{14}$. 1268. — * Tetracetyloschleimvinester $2C^4H^5O,C^{12}H^4(4C^4H^3O^2)O^{14}$. 1270. — * Saccharamid $C^{12}Ad^2H^8O^{12}$. 1270.

Stammkern $C^{12}H^{22}$; Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^{12}$ 1271
* Isodulcitsäure $C^{12}H^{10}O^{12},O^6$. 1271.

Verbindungen, 8 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern C^8H^4.

* Biacetylen (V, 183).

C^8H^4.

Berthelot. *Compt. rend.* 63, 515; *Krit. Zeitschr.* 9, 660; *Ann. Pharm.* 141, 180.

Erhitzt man Acetylen bis zu einer dem Schmelzpunkt des Glases naheliegenden Temperatur, so werden mit dem Acetylen polymere Kohlenwasserstoffe erzeugt, deren eine Hälfte Benzol ist. Durch gebrochene Destillation und Aussonderung des gegen 50° Siedenden wird eine leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Zwiebelgeruch erhalten, welche von Vitriolöl verschluckt und zerstört wird. Sie ist wahrscheinlich Biacetylen.

Mellithsäure (V, 183).

$C^8H^2O^8 = C^8H^2O^2,O^6$.

Erdmann. *J. pr. Chem.* 52, 432; *Ann. Pharm.* 80, 281; *Lieb. Kopp* 1851, 386.
Karmrodt. *Ann. Pharm.* 81, 164; *Pharm. Centr.* 1852, 225; *Lieb. Kopp* 1852, 458.
Baeyer. *Ann. Pharm.* 141, 271; *J. pr. Chem.* 100, 318.

Zerfällt bei der *trocknen Destillation* in Pyromellithsäure und Kohlensäure, Erdmann ($3C^8H^2O^8 = C^{20}H^6O^{16} + 4CO^2$); beim Glühen mit *Kalk* in Benzol und Kohlensäure ($3C^8H^2O^8 = C^{12}H^6 + 12CO^2$), auch entstehen kleine Mengen Bittermandelöl und wenig Krystalle, vielleicht von Stilben. Baeyer. Also vielleicht, indem Mellithsäure zu Kohlensäure und Acetylen zerfällt ($C^8H^2O^8 = 4CO^2 + C^4H^2$), letzteres sich dann zu Benzol verdreifacht. Baeyer. In Berührung mit *Natriumamalgam* wird durch Aufnahme von 6 At. Wasserstoff von 3 At. Mellithsäure eine sechsbasische Säure, $C^{24}H^{12}O^{24} = C^{12}H^6,6C^2O^4H$, gebildet, welche mit Vitriolöl unter Austritt von 4 At. Kohlensäure in die vierbasische Säure $C^{20}H^6O^{16}$ (Pyromellithsäure?) $= C^{12}H^2,4C^2O^4H$, übergeht. (Etwa unter Entwicklung von schwefliger Säure: $C^{24}H^{12}O^{24} + 6SO^3 = C^{20}H^6O^{16} + 4CO^2$

+ 6HO + 6SO² ? Kr.) Zu dieser addiren sich wieder 4 At. Wasserstoff, wodurch eine Säure $C^{20}H^{10}O^{16}$ entsteht, welche mit Vitriolöl aufs Neue Kohlensäure verliert (Also wohl $C^{20}H^{10}O^{16} + 4SO^3 = C^{16}H^6O^8 + 4CO^2$ + 4HO + 4SO² ?). Indem sich zur Säure $C^{16}H^6O^8$ (Phtalsäure?) noch 2 At. Wasserstoff addiren und das entstandene Product = $C^{16}H^8O^8$ mit Vitriolöl 2 At. CO^2 und 2 At. H abgiebt, wird als Endproduct Benzoesäure erhalten. Baeyer. — Bei der trocknen Destillation von *mellithsaurem Kupferoxyd* werden Wasser, wenig gewürzhaft riechendes Oel und krystallisches Sublimat erhalten, von denen das Oel beim Destilliren mit Wasser übergeht, die Krystalle (mit 75,1 Proc.C 3,3H) sich aus dem Rückstande scheiden. Erdmann. — *Fünffach-Chlorphosphor* bildet beim Erwärmen Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Mellithchlorid als feste amorphe nicht flüchtige Masse, welche sich mit Wasser in Mellithsäure, mit Weingeist in Mellithvinester verwandelt. Sie bildet beim Erwärmen mit Mellithsäure eine weisse, in Wasser unlösliche, in Alkalien langsam lösliche Substanz, wohl Mellithsäureanhydrid. H. Müller (*Kekulé's Lehrbuch* 2, 405). — Beim Erhitzen von (ammoniakfreiem) mellithsaurem Silberoxyd mit *Iod* erhielt ich Kohlenoxyd, Kohlensäure und fast kohlefreies Iodsilber, nicht das V, 191 erwähnte Sublimat, welches vielleicht für Iodammonium zu halten ist. Kr.

Mellithsaures Ammoniak. — Zersetzung in der Hitze (V, 185). Fischer (*J. pr. Chem.* 51, 113) unterscheidet unter den über 300° entstehenden Zersetzungsproducten: 1. Blaugrünes Sublimat; dasselbe ist geschmacklos, unlöslich in kochendem Wasser, aus der Lösung in Ammoniakwasser durch Säuren als fasriges Pulver fällbar. — 2. Amorphes gelbes Sublimat von bitterem Geschmack und saurer Reaction, in kochendem, nicht in kaltem Wasser löslich, aus der gelben ammoniakalischen Lösung durch Säuren fällbar. — 3. Farblose Nadeln, welche erst bei Glühhitze auftreten, geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Ammoniakwasser, welche Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt. — Das gelbe, grüne und farblose Product scheinen durch langsames oder rascheres Erhitzen in einander überzuführen.

Mellithsaure Magnesia. — a. *Mit 12 At. Wasser.* — Scheidet sich beim Neutralisiren warmer wässriger Mellithsäure mit kohlensaurer Magnesia in Oeltropfen ab, welche beim Erkalten trübe, an der Luft krystallisch werden. Verliert bei 150° 4 At. Wasser, den Rest bei 180°. — b. *Mit 14 At. Wasser.* — Die wässrige Lösung von a mit Weingeist bis zur milchigen Trübung versetzt, lässt nach einigen Stunden dieses Salz in kleinen vierseitigen Säulen anschiessen. Karmrodt.

	a.		Karmrodt.		b.		Karmrodt.
2 MgO	40	16,39	17,53	2 MgO	40	15,27	15,43
C^8O^6	96	39,34		C^8O^6	96	36,64	
12 HO	108	44,27	41,75	14 HO	126	48,09	48,00
$C^8Mg^2O^8 + 12$ Aq	244	100,00		+ 14 Aq	262	100,00	

Mellithsaures Manganoxydul. — $C^8Mn^2O^8$ + 12Aq. — In der Kälte mit kohlensaurem Manganoxydul neutralisirte Mellithsäure scheidet beim Erwärmen weisses Nadelpulver ab, welches sich in 800 Th. heissem, reichlicher in kaltem Wasser löst. Hält 25,75 Proc. MnO, 40,01 HO (Rechn. = 25,85 Proc. MnO, 39,24 HO). Karmrodt.

Mellithsaures Zinkoxyd. — a. *Mit 6 At. Wasser.* — Aus der wässrigen Lösung von b durch Weingeist in käsigen mikrokrystallischen Flocken fällbar, welche sich leichter als b in Wasser lösen und bei 150° wasserfrei werden. — b. *Mit 10 At. Wasser.* — Aus wässriger Mellithsäure und kohlensaurem Zinkoxyd. Krystallpulver, aus vierseitigen rechtwinkligen Säulen bestehend. Scheidet sich aus der Lösung in kaltem Wasser zum Theil beim Erwärmen auf 60°. Verliert das Wasser erst bei 205° völlig. KARMRODT.

	a.		KARMRODT.		b.		KARMRODT.
2 ZnO	81,2	35,12	36,05	2 ZnO	81,2	30,39	29,62
C^8O^6	96	41,52		C^8O^6	96	35,92	
6 HO	54	23,36	21,96	10 HO	90	33,69	33,67
$C^8Zn^2O^8$ + 6 Aq	231,2	100,00		+ 10 Aq	267,2	100,00	

Mellithsaures Eisenoxydul. — Aus mellithsaurem Ammoniak fällt Eisenvitriol grünweissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen verschwindet, beim Kochen erscheint ein citrongelben Niederschlag, aus mikroskopischen Octaëdern und Würfeln bestehend. Letzterer hält 48,80 Proc. FeO und 18,49 Proc. HO, welche bei 190° entweichen (Rechn. für $C^8Fe^2O^8$,2FeO + 6Aq = 49,00 Proc. FeO, 18,35 HO). KARMRODT.

Mellithsaures Kobaltoxydul. — $C^8Co^2O^8$ + 12 Aq. — Beim Neutralisiren von warmer wässriger Mellithsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul scheidet sich eine braune schmierige Masse ab, welche beim Zerreiben zum körnig krystallischen Pulver wird. Löst sich kaum in kaltem, reichlich in heissem Wasser, daraus in blassrothen Säulen krystallisirend. Hält im Mittel 26,36 Proc. CoO, 38,69 HO (Rechn. = 26,87 Proc. CoO, 38,70 HO). KARMRODT.

Mellithsaures Nickeloxydul. — a. *Mit 6 At. Wasser.* — Krystallisirt aus der Mutterlauge von b in zarten leicht löslichen Säulen. — b. *Mit 16 At. Wasser.* Beim Neutralisiren wird eine grüne halbflüssige Masse erhalten, welche an der Luft zum Glase erhärtet, bei 100° die Hälfte, bei 180° noch 4 At., bei 300° den Rest des Wassers verliert. Löst sich wenig in Wasser. KARMRODT.

	a.		KARMRODT. Mittel.		b.		KARMRODT. Mittel.
2 NiO	75,2	33,35	32,64	2 NiO	75,2	23,83	23,79
C^8O^6	96	42,67		C^8O^6	96	30,49	
6 HO	54	23,98	24,41	16 HO	144	45,68	45,99
$C^8Ni^2O^8$ + 6 Aq	225,2	100,00		+ 16 Aq	315,2	100,00	

Mellithsaures Quecksilberoxydul. — $C^8Hg^4O^8$ + 4Aq. — Feinkörniger weisser Niederschlag, welcher bei 100° 4 At. Wasser zurückhält, die bei 190° entweichen. Hält 76,56 Proc. Hg^2O, 6,59 HO (Rechn. = 75,92 Hg^2O, 6,56 HO). KARMRODT.

Mellithsaures Quecksilberoxyd. — $C^8Hg^2O^8$ + 4Aq. Weisser Niederschlag, welcher zur harten Masse austrocknet. Hält bei 100° 10,37

Proc. = 4 At. Wasser, welche bei 200° fortgehen, und 61,50 Proc. HgO. (Rechn. = 62,08 HgO, 10,33 HO). KARMRODT.

Mellithsaures Palladiumoxydul. — Palladiumoxydul neutralisirt Mellithsäure vollständig zum rothbraunen amorphen Salz, welches mit mellithsaurem Kali oder Natron krystallische Doppelsalze bildet. — Seine Lösung in wässrigem Ammoniak liefert beim Verdunsten farblose rhombische Säulen, welche bei 150° das Wasser zugleich mit etwas Ammoniak abgeben. KARMRODT.

			KARMRODT.
2 PdO	122,6	38,00	37,86
4 NH^3	68	21,08	20,21
C^8O^6	96	29,76	
4 HO	36	11,16	12,52
$C^8Pd^2O^8,4NH^3+4Aq$	322,6	100,00	

* *Mellithformester* (V, 192). — $2C^2H^3O,C^8O^6$. Aus mellithsaurem Silberoxyd und Iodformafer, KR., aus Mellithsäurechlorid und Holzgeist, H. MÜLLER (*Kekulé's Lehrb.* 2, 405). Man kocht mit Weingeist aus und versetzt mit Wasser bis zur Trübung, wo der Ester krystallisirt. — Farblose glänzende Blättchen, welche bei 142°5 schmelzen. Wird durch Erhitzen mit Weingeist und Ammoniak zu Ammoniaksalz zerlegt, ohne ein Amid zu bilden. Löst sich in Aether. KRAUT (*N. Br. Arch.* 110, 217).

	Blättchen.		KRAUT.
12 C	72	50,70	50,39
6 H	6	4,22	4,51
8 O	64	45,08	45,10
$2C^2H^3O,C^8O^6$	142	100,00	100,00

* *Mellithvinester* (V, 192). — $2C^4H^5O,C^8O^6$. Aus mellithsaurem Silberoxyd und Iodvinafer. Nach KR. weisse undurchsichtige rautenförmige Krystalle von 69° Schmelzpunkt, nach LIMPRICHT u. SCHEIBLER (*Limpricht's Lehrbuch* 1095) farblose zähe Flüssigkeit. H. MÜLLER (*Kekulé's Lehrbuch* 2, 405) erhielt aus Mellithsäurechlorid und Weingeist flüssigen Mellithvinester, aber SCHEIBLER erkannte später mündlich die Richtigkeit meiner Angabe für den mit Iodvinafer bereiteten Ester an. KR. — Löst sich nach LIMPRICHT u. SCHEIBLER rasch in wässrigem Ammoniak unter Abscheidung rhombischer Blättchen von *Mellamid*, beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisirt mellaminsaures Ammoniak in leicht löslichen Nadelbüscheln, aus deren Lösung Salzsäure Oeltropfen von *Mellaminsäure* scheidet. Ich vermochte den Ester erst durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak zu zersetzen und erhielt dann mellithsaures Ammoniak. — Löst sich in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew., durch Wasser unverändert fällbar. KR.

	Krystalle.		KRAUT.
16 C	96	56,41	56,34
10 H	10	5,88	5,92
8 O	64	37,71	37,74
$2C^4H^5O,C^8O^6$	186	100,00	100,00

Anhang zu Mellithsäure.

* Pyromellithsäure (V, 192).

O. L. Erdmann. *J. pr. Chem.* 52, 432; *Ann. Pharm.* 80, 281; *Lieb. Kopp* 1851, 386.

Bildung. Bei der trocknen Destillation von Mellithsäure oder von mellithsauren Salzen mit Vitriolöl. Dabei entweichen Wasser, Kohlensäure und etwas Kohlenoxydgas. Das im Halse der Retorte erstarrende Destillat wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, oder man verwandelt in Natronsalz, krystallisirt aus verdünntem Weingeist um und zerlegt mit Salzsäure.

Tafeln und Säulen des 1- und 1-gliedrigen Systems von stark saurem Geschmack, welche bei 100 bis 120° 12,3 bis 12,5 Proc. Wasser verlieren (4 At. = 12,41 Proc. HO). — Schmelzbar und unter einiger Zersetzung sublimirbar.

	Bei 120°.		Erdmann.	
20 C	120	47,24	47,27	47,81
6 H	6	2,37	2,34	2,41
16 O	128	49,39	50,39	49,78
$C^{20}H^6O^{16}$	254	100,00	100,00	100,00

Erdmann giebt auch die Formel $C^5HO^4 = {}^1/_4\ C^{20}H^4O^{16}$; nach obiger Formel wäre die Säure unter Austritt von Kohlensäure aus Mellithsäure entstanden ($3C^8H^2O^8 = C^{20}H^6O^{16} + 4CO^2$), und erklärt Gerhardt (*Traité* 3, 839) das Auftreten von Wasser, indem er annimmt, es werde zunächst Pyromellithsäureanhydrid gebildet. S. auch *Suppl.* 741.

Trockne Pyromellithsäure löst sich in 70,4 Th. *Wasser* von 16°. — Sie löst sich in conc. *Salpetersäure*, *Salzsäure* und in *Vitriolöl*, auch beim Erhitzen ohne Zersetzung, aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser fällbar.

Bildet mit den *Alkalien* farblose krystallisirbare Salze, welche sich leicht in Wasser, nicht in starkem Weingeist lösen. — Die wässrige Säure fällt Bleizucker, nicht andere Metallsalze, die pyromellithsauren Alkalien fällen auch letztere; diese unlöslichen Niederschläge halten Alkali, falls sie nicht durch Eingiessen in das überschüssige Metallsalz dargestellt wurden. — Das *Barytsalz* ist ein weisser Niederschlag.

Kalksalz. — Aus salzsaurem Kalk fällen pyromellithsaure Alkalien in der Kälte langsam, bei Siedhitze sogleich krystallischen Niederschlag. — Das lufttrockne Salz verliert bei 130° 24,6 Proc. Wasser, das getrocknete hält 33,92 Proc. Kalk.

	Getrocknet.		Erdmann.
$C^{20}H^2O^{12}$	250	69,06	
4 CaO	112	30,94	33,92
$C^{20}H^2Ca^4O^{16}$	362	100,00	

Hielt das Salz etwa mellithsauren Kalk? Kr.

Die pyromellithsauren Alkalien fällen *Zinksalze* erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen krystallisch. Sie scheiden aus *Nickel-* und *Kobaltsalzen* beim Einengen grüne und rothe kleine Krystalle, fällen *Manganoxydulsalze* und *Eisenoxydulsalze* nicht und scheiden aus *salzsaurem Eisenoxyd* braungelben Niederschlag.

Bleioxydsalz. — Aus Bleizucker durch wässrige Pyromellithsäure oder deren Alkalisalz zu fällen.

	Bei 200°.		Erdmann.
20 C	120	17,54	17,55
4 H	4	0,58	0,55
14 O	112	16,38	16,62
4 PbO	448	65,50	65,28
$C^{20}H^2Pb^4O^{16} + 2Aq$	684	100,00	100,00

Es erscheint wenig wahrscheinlich, dass das Salz bei 200° noch Wasser zurückhält, aber es könnte bei gleicher Zusammensetzung auch ein basisches Salz sein.

Die pyromellithsauren Alkalien fällen aus *Kupfervitriol* grünen pulvrigen Niederschlag, bei Verdünnung kleine grüne Krystalle, sie fällen *Quecksilberoxydul-* und *Oxydsalze* weiss.

Silbersalz. — Krystallischer weisser Niederschlag, welcher sich nicht am Lichte schwärzt und nicht in kochendem Wasser löst.

	Bei 120°.		Erdmann. Mittel.
20 C	120	17,59	17,78
2 H	2	0,32	0,30
12 O	96	14,05	14,13
4 AgO	464	68,04	67,79
$C^{20}H^2Ag^4O^{16}$	682	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist.*

Stickstoffkern C^8NH^3.

* Pyrrol (V, 192).

$C^8NH^5 = C^8NH^3,H^2$.

Siehe VII, 476. — Bildet sich auch, wenn schleimsaures Ammoniak in Glycerin auf 180 bis 200° erhitzt wird und destillirt dabei regelmässig. — Pyrrol erzeugt mit Silberoxyd Metall und eine in Nadeln sublimirbare Säure, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und mit Blei- und Silberoxyd schwer lösliche Salze bildet. M. Goldschmidt (*Krit. Zeitschr.* 10, 281).

Stickstoffkern C^8NHO^2.

Euchronsäure (V, 194). — $C^{24}Ad^2H^{10}O^6$. Kadmium wirkt auf Euchronsäure wie Zink (V, 195, 2), Eisen bewirkt die Umwandlung in blaues Euchron nur bei Luftabschluss. — Euchronsaures Alkali färbt sich in Berührung mit Zink oder Kadmium purpurroth, bei längerem Stehen gelb, wo aber Alkalien die purpurrothe Färbung wiederhervorrufen. Fischer (*J. pr. Chem.* 51, 113).

Stammkern C^8H^6.

* Crotonylen (V, 197).

C^8H^6.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 167; *Compt. rend.* 56, 712; *Ann. Pharm.* 127, 347; *Lieb. Kopp* 1863, 506.

Wird aus Monobrombutylen durch mehrstündiges Erhitzen mit Aethernatron im Wasserbade erhalten und in einer Kältemischung verdichtet. Caventou. Im gleicher Weise aus Hydrobrom-Crotonylen und aus Bromangeliksäure? S. bei diesen.

Stark riechende Flüssigkeit, welche gegen 18° siedet. Dampfdichte = 1,936 (Rechn. = 1,868). Vereinigt sich mit Brom zu Zweifach- und Vierfach-Bromcrotonylen. Caventou.

			Caventou.
8 C	48	88,88	84,73
6 H	6	11,12	11,44
C^8H^6	54	100,00	96,17

Hielt noch etwas Monobrombutylen beigemengt. Caventou.

Ein Gemenge von gleichen Maassen Acetylen und Aethylen in einer gekrümmten Glasglocke bis zum Erweichen des Glases erhitzt, erzeugt neben anderen Kohlenwasserstoffen als Hauptproduct Crotonylen oder eine isomere Verbindung, welche durch Brom oder Vitriolöl verschluckt wird und sich wenig in Halb-Chlorkupfer-Ammoniak löst. Also hat sich 1 Maass Acetylen mit 1 Maass Aethylen zu 1 Maass Crotonylen verdichtet. $C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6$. Berthelot (*Compt. rend.* 62, 947; *Ann. Pharm.* 139, 278).

* Crotonsäure (V, 198).

$C^8H^6O^4 = C^8H^6,O^4$.

Schlippe. *Ann. Pharm.* 105, 21; *Lieb. Kopp* 1858, 303.
Will u. Körner. *Ann. Pharm.* 125, 272; *Lieb. Kopp* 1863, 500.
Claus. *Ann. Pharm.* 131, 58; *Lieb. Kopp* 1864, 336.
Bulk. *Ann. Pharm.* 139, 62.

Von Schlippe entdeckt.

Vorkommen. Im Crotonöl (VII, 1516) als Glycerid.

Bildung. 1. Durch Zerlegen von Cyanallylafer mit Kalilauge. $C^8NH^5 + 4HO = C^8H^6O^4 + NH^3$. Will u. Körner. Aus Glycerin bereiteter Cyanallylafer liefert dieselbe Crotonsäure, wie der aus Senfsamen bereitete. Claus. — 2. Aus Citra- und Mesamonochlorbrenzweinsäure beim Erhitzen mit Basen. Swarts (*Krrit. Zeitschr.* 9, 721). $C^{10}ClH^7O^8 = C^8H^6O^4 + 2CO^2 + HCl$.

Darstellung. Man kocht Cyanallylafer mit weingeistigem Kali, so lange noch Ammoniak fortgeht, leitet Kohlensäure ein, filtrirt vom kohlensauren Kali ab, lässt das Filtrat krystallisiren und zerlegt das so gereinigte crotonsaure Kali durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure, wo die Crotonsäure aus dem Destillat beim Erkälten oder bei freiwilligem Verdunsten anschiesst. Will u. Körner. Claus.

Destillirt man die beim Verseifen von Crotonöl erhaltene Unterlauge mit überschüssiger Tartersäure, neutralisirt das Destillat mit Baryt, destillirt wieder mit Tartersäure u. s. f., bis ein salzsäurefreies Destillat erhalten wird, und zerlegt das Barytsalz mit wässriger Phosphorsäure, so geht beim Destil-

liren anfangs Crotonsäure, später Angeliksäure über. Diese Crotonsäure wird als Oel, auch durch Erkälten auf — 7° nicht in Krystallen erhalten. Sie löst sich in nicht zu wenig reinem, nicht in salzhaltigem Wasser, ihre löslichen Salze fällen Eisenoxydsalze braungelb. Das Silbersalz (s. unten) bildet zu Warzen vereinigte Säulen. Beim Schmelzen ihres Barytsalzes mit Kalihydrat zerfällt sie unter Bildung von 2 At. Essigsäure. $C^8H^6O^4 + 2KO,HO = 2C^4H^3KO^4 + 2H$. Schlippe.

Eigenschaften. Schöne farblose Tafeln, beim Erkälten wässriger Lösung werden feine wollige Nadeln erhalten. Schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°5. Verdampft schon im Vacuum oder neben Vitriolöl mit eigenthümlichem, an Buttersäure erinnernden Geruch. Will u. Körner. Kocht bei 183°8 (corr. 187°) und färbt sich auch bei längerem Erhitzen wenig. Bulk.

			Will u. Körner.	Bulk.
8 C	48	55,81	55,27	55,23
6 H	6	6,98	7,14	7,20
4 O	32	37,21	37,59	37,57
$C^8H^6O^4$	86	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Wässrige Crotonsäure wird durch *Natriumamalgam* oder durch *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* bei längerer Berührung in Buttersäure verwandelt. Bulk. Gegen Körner (*Ann. Pharm.* 137, 233), welcher diese Umwandlung nicht zu erzielen vermochte. — Schmilzt beim Uebergiessen mit 2 At. *Brom* und erstarrt beim Erkalten zu kaum gefärbten Krystallen von Bibrombuttersäure. Körner. Bromdampf erzeugt mit Crotonsäurekrystallen eine feste Säure; Bromwasser wird durch wässrige Crotonsäure schnell entfärbt unter Bildung von Hydrobrom, einer festen und einer syrupartigen Säure; auf ätherische Crotonsäure wirkt Brom anscheinend nicht. Bulk. Die *feste Säure* bildet nach dem Umkrystallisiren wasserhelle monoklinoedrische Krystalle von 78° Schmelzpunkt, 75°5 Erstarrungspunkt, welche 65,72 Proc. Brom halten, also entweder Bibromcrotonsäure, $C^8H^4Br^2O^4$, oder Bibrombuttersäure, $C^8H^6Br^2O^4$, sind. Sie löst sich in Wasser, bildet mit Kali und Natron krystallisirbare Salze, ein weisses, in Wasser schwer lösliches Silbersalz, welches sich beim Stehen und vollständig beim Kochen mit Wasser zerlegt, dabei alles Silber als Bromsilber abscheidend. — Die *unkrystallisirbare Säure* bleibt beim Verdampfen als braune zähe Masse, auch durch Verdunsten der weingeistigen oder ätherischen Lösung oder durch nochmaliges Behandeln mit Brom nicht krystallisch zu erhalten. Ihr Natronsalz ist amorph zerfliesslich, ihr unlösliches Silbersalz rasch unter Bildung von Bromsilber zerlegbar. Diese Säure hält 50,45 bis 52,76 Proc. Brom, ist also vielleicht meist Monobromcrotonsäure, $C^8H^5BrO^4$ (Rechn. 48,48 Proc. Br). Bulk.

Verbindungen. Löst sich in 12,07 Th. *Wasser* von 15°. Bulk. — Die *Salze* sind denen der Acrylsäure, Claus, der Buttersäure, Bulk, sehr ähnlich, sie verlieren bei 100°, beim Stehen oder Kochen ihrer Lösungen einen Theil ihrer Säure und scheiden dabei häufig schwerlösliches basisches Salz ab. Claus.

Crotonsaures Kali. — Kleine schmale Tafeln, welche kein Krystallwasser halten und bei 100° Säure verlieren; zerfliesslich, auch in Weingeist leicht löslich. Claus. Zerfliessliche strahlig-krystallische Masse. Bulk.

Crotonsaures Natron. — $C^8H^5NaO^4$. Luftbeständige perlglänzende Krystallmasse, welche bei 100° Crotonsäure verliert, sich auch dann noch völlig in Wasser löst. Bulk. Die wässrige Lösung scheidet nach Claus, nicht nach Bulk beim Kochen basisches Salz ab und setzt nach starkem Einengen zerfliessliche Krystalle ab, welche 29,4 Proc. Natron halten (Rechn. = 28,7 Proc. NaO). Claus. Löst sich bei 14° in 72,6 Th. Weingeist von 97 Proc. Bulk.

Barytsalz. — Strahlig geordnete Krystalle. Bulk. Die wässrige Lösung scheidet beim Abdampfen amorphes basisches Salz ab und lässt ein Gummi, in welchem sich feine Nadeln des einfach-sauren Salzes bilden. Claus.

Kalksalz. — Beim Eindampfen werden neben viel amorphem basischen Salz kleine dicke Nadeln erhalten, welche an der Luft undurchsichtig werden und Säure verlieren. Claus.

Zinkoxydsalz. — Die wässrige Säure löst metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung zu crotonsaurem Zinkoxyd, sie löst bei Mittelwärme kohlensaures Zinkoxyd. Bulk. Ausser kleinen wenig zerfliesslichen Tafeln (perlglänzenden Schuppen, Bulk) wird ein unlösliches amorphes Pulver erhalten, in welches auch die Tafeln durch Säureverlust an der Luft übergehen. Claus.

Crotonsaures Bleioxyd. — Aus dem wässrigen Natronsalz fällt Bleizucker weissen Niederschlag, welcher sich schwieriger als buttersaures Bleioxyd in Wasser löst und bei langsamem Verdunsten wasserhelle Nadeln absetzt, welche beim Trocknen weiss werden. Bulk. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich während des Kochens und Einengens kein basisches Salz, aber beim Erkalten entstehen kleine Blättchen eines solchen mit 73,1 Proc. Bleioxyd; das neutrale Salz wird beim Verdunsten der Mutterlauge im Vacuum in sternförmig geordneten glänzenden Nadeln erhalten. Claus.

		Nadeln.		Claus.
8	C	48	25,53	25,30
5	H	5	2,66	2,94
3	O	24	12,77	12,66
	PbO	111	59,04	59,10
$C^8H^5PbO^4$		188	100,00	100,00

Mit *salzsaurem Eisenoxyd* erzeugt crotonsaures Natron orangefarbenen, mit *Kupfervitriol* blaugrünen Niederschlag. Bulk.

Crotonsaures Silberoxyd. — Aus dem conc. Natronsalz fällt Silbersalpeter weissen käsigen Niederschlag, in kochendem Wasser unter Ausscheidung von viel Metall löslich; aus dem Filtrat schiessen undeutliche Krystalle an, welche sich an der Luft rasch bräunen. Claus.

			Schlippe. Mittel.	Will u. Körner.	Claus.	Bulk.
8 C	48	24,87	24,48			
5 H	5	2,59	2,71			
Ag	108	55,95	56,01	56,40	56,5	56,24
4 O	32	16,59	16,80			
$C^8H^5AgO^4$	193	100,00	100,00			

* Methacrylsäure (V, 198).

$C^8H^6O^4 = C^8H^6,O^4$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 12; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Bildung des Vinesters. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor auf Bimethoxalvinester.

Darstellung. Man tropft überschüssigen Dreifach-Chlorphosphor in Bimethoxalvinester, kocht einige Stunden oder so lange noch Salzsäure entweicht am Rückflusskühler, destillirt und scheidet aus dem Destillat den Ester durch Wasser, welchen man durch Waschen, Trocknen und Rectificiren reinigt. Indem man den so erhaltenen Methacrylvinester mit weingeistigem Kali zerlegt und das wässrige Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, geht die Methacrylsäure als Oel und in Wasser gelöst über.

Eigenschaften. Farbloses Oel von schwachem, der Pyrogallussäure ähnlichen Geruch. Erstarrt nicht bei 0^0. Reagirt sauer. — Isomer mit Crotonsäure.

Entwickelt mit schmelzendem *Kalihydrat* Wasserstoff, bildet propionsaures und ameisensaures Salz, welches letztere sogleich in kohlensaures übergeht.

Löst sich etwas in *Wasser*. Die *Salze* verlieren beim Verdunsten ihrer Lösungen Säure. — Das *Kalisalz* krystallisirt aus Weingeist in schönen Blättchen. Das *Barytsalz* ist ein leicht lösliches Gummi. Das *Kupferoxydsalz* löst sich in Wasser.

Methacrylsaures Silberoxyd. — Weisser Niederschlag, welcher sich wenig in Wasser löst.

	Im Vacuum.		Frankland u. Duppa.
8 C	48	24,87	25,00
5 H	5	2,59	2,85
4 O	32	16,54	16,03
Ag	108	56,00	56,12
$C^8H^5AgO^4$	193	100,00	100,00

Methacrylvinester (s. oben) ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch welker Pilze.

* Hydrobrom-Crotonylen (V, 198).

$C^8BrH^7 = C^8H^6,HBr$.

Jaffé. *Ann. Pharm.* 135, 300.

Die durch Addition von 2 At. Brom zu Angeliksäure entstehende Bromangeliksäure zerfällt beim Erwärmen ihrer Salze mit Wasser, besonders beim Erwärmen ihres Kalisalzes, in entweichende Kohlensäure, Brommetall und mit den Wasserdämpfen übergehendes Oel. Dieses wird wiederholt mit conc. wässrigem kohlensauren Kali und darauf mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Wasserhelles schweres Oel von stechendem zu Thränen reizendem Geruch, welches bei etwa 97° unter Zersetzung siedet.

			Jaffé. Mittel.
8 C	48	35,56	35,64
Br	80	59,26	59,68
7 H	7	5,18	5,55
C^8BrH^7	135	100,00	100,87

Vereinigt sich mit 2 At. *Brom* zu Dreifach-Bromcrotyl. — Beim Behandeln mit überschüssiger *Kalilauge* entweicht ein brennbares Gas, vielleicht Crotonylen. S. bei Bromangeliksäure. — *Essigsaures Silberoxyd* erzeugt Bromsilber.

* Zweifach-Bromcrotonylen (V, 198).

$C^8H^6Br^2 = C^8H^6,Br^2$.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 170; *Ann. Pharm.* 127, 348.

Man tropft Brom in erkältetes Crotonylen, wäscht die schwere Flüssigkeit mit dünner Kalilauge, trocknet und destillirt. — Kocht zwischen 148 und 150° unter Ausgabe von etwas Hydrobrom und Rücklassung von Kohle. — Erzeugt bei mehrtägiger Berührung mit überschüssigem Brom weisse Krystalle von *Vierfach-Bromcrotonylen* = C^8H^6,Br^4 mit 87,14 Proc. Brom (Rechn. 85,56 Proc. Br), welche sich in 10 bis 12 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur völlig verflüchtigen und dadurch vom isomeren Zweifach-Brom-Bibrombutylen unterscheiden.

			Caventou.
8 C	48	22,43	22,62
6 H	6	2,81	3,21
2 Br	160	74,76	75,11
$C^8H^6Br^2$	214	100,00	100,94

Isomer mit Bibrombutylen.

* *Dreifach-Bromcrotyl* oder *Zweifach-Brom-Hydrobrom-Crotonylen* (V, 198). $C^8H^7Br^3 = C^8H^6,HBr,Br^2$. — Hydrobrom-Crotonylen entfärbt Brom unter heftiger Wärmeentwicklung und bildet ein mit dünner Kalilauge zu waschendes schweres dickes Oel, welches nicht mehr stechend riecht und sich beim Sieden zersetzt. Es wird durch kochende Kalilauge und durch essigsaures Silberoxyd zersetzt. Jaffé (*Ann. Pharm.* 135, 303).

			Jaffé. Mittel.
8 C	48	16,27	16,31
7 H	7	2,37	2,56
3 Br	240	81,36	81,69
$C^8H^7Br^3$	295	100,00	100,56

Sauerstoffkern $C^8H^4O^2$.

* Fumarsäure (V, 198).

$C^8H^4O^8 = C^8H^4O^2,O^6$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 31, 432; *Pharm. Centr.* 1850, 729; *Lieb. Kopp* 1850, 375. — *N. J. Pharm.* 32, 48; *Lieb. Kopp* 1857, 308.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 130, 21; 131, 85; *Suppl.* 1, 129; 2, 108.

Vorkommen. Im Kraut von *Corydalis bulbosa.* W. Wicke (*Ann. Pharm.* 87, 225). Nicht in der Wurzel. J. Müller (*Pharm. Vierielj.* 8, 526). Im *Agaricus piperatus* und anderen Schwämmen, Bolley (*Ann. Pharm.* 86, 44), im *Boletus pseudoignarius, Amanita muscaria* und *Agaricus tomentosus*, Dessaignes (*Compt. rend.* 37, 782; *Ann. Pharm.* 89, 120), Braconnot's *Boletsäure* darstellend.

Bildung. Aus Maleïnsäure bei (nicht zu lange fortgesetztem) Erhitzen mit Hydriodsäure, beim Erhitzen mit Hydrobromsäure oder mit verdünnter Salpetersäure, in kleiner Menge bei der Electrolyse. Kekulé. — Aus Monobrombernsteinsäure durch Erhitzen. $C^8BrH^5O^8 = C^8H^4O^8 + HBr$. Kekulé. — Aus Aepfelsäure durch Kochen mit Salzsäure, Dessaignes, durch Erhitzen mit viel überschüssiger Hydrobromsäure. Kekulé. — Bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen durch Salpetersalzsäure. Mühlhäuser (*Ann. Pharm.* 101, 176).

Darstellung. Aus dem Erdrauch. Man versetzt den durch Aufkochen geklärten Saft mit überschüssigem Bleizucker und colirt sogleich; erst das Filtrat setzt das körnig krystallische fumarsaure Bleioxyd ab. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 92). Delffs (*Pogg.* 80, 435; *Lieb. Kopp* 1850, 371) zerlegt das Bleisalz mit Salpetersäure und reinigt die abgeschiedene Säure durch Auflösen in kochendem Weingeist und durch Umwandlung in das Ammoniaksalz.

Fumarsäure ist optisch inactiv. Pasteur. — Isomer mit Maleïnsäure. Ueber die Erklärung dieser Isomerie s. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 111).

Zersetzungen. Bei der *Electrolyse* des conc. wässrigen Natronsalzes wird am + Pol besonders bei Ueberschuss von Alkali anfangs Acetylen, dann auch Sauerstoff frei, am — Pol wird Bernsteinsäure, später auch Wasserstoff erhalten. Kekulé. — Wird durch *Natriumamalgam* bei Gegenwart von Wasser rasch in Bernsteinsäure verwandelt, so auch durch Erhitzen mit sehr conc. *Hydriodsäure*; *Zink* löst sich in der wässrigen Säure zu fumarsaurem, bei Gegenwart von Kalilauge zu bernsteinsaurem Salz. Kekulé. — *Fünffach-Chlorphosphor* erzeugt Chlorfumaryl. — Wird durch *Brom* bei Gegenwart von

Wasser in der Kälte nicht verändert, aber nimmt beim Erwärmen rasch 2 At. Brom auf, dadurch in Bibrombernsteinsäure übergehend. — *Hydrobrom* wirkt bei 120° sehr langsam, anscheinend Monobrombernsteinsäure bildend. KEKULÉ. — Erhitzt man Fumarsäure mit überschüssiger *Salzsäure* 140 Stunden auf 100°, so bleibt beim Verdunsten ausser unveränderter Fumarsäure ein zerfliesslicher Syrup, welcher Aepfelsäure zu halten scheint, da er bei der trocknen Destillation Fumarsäure liefert und mit Ammoniak Krystalle vom Verhalten des sauren äpfelsauren Ammoniaks bildet. DESSAIGNES. — Fumarsaurer Kalk verwandelt sich bei der durch *Caseïn* eingeleiteten Gährung in bernsteinsaures Salz. DESSAIGNES.

Saures fumarsaures Ammoniak (V, 200). — Die Krystalle sind 2- und 1-gliedrige Säulen mit Winkeln von etwa 70 und 110°. DELFFS. S. PASTEUR's Messungen (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 91). Sie werden an trockner Luft matt, DELFFS, schmelzen noch nicht bei 200° und verhalten sich bei der trocknen Destillation ähnlich wie saures äpfelsaures Ammoniak. DESSAIGNES. S. Fumarimid.

Fumarsaures Bleioxyd (V, 204). — *Basisch.* Man tropft wässrige, nahezu (mit Ammoniak?) neutralisirte Fumarsäure in überschüssigen kochenden Bleiessig und lässt bis zu 6 Stunden sieden. Das am Boden liegende Bleisalz ist durch Decanthiren bei Kohlensäureabschluss auszuwaschen. — Amorpher Niederschlag, leicht löslich in Salpetersäure. Verliert nach dem Trocknen bei 100° bei 150° 1,2 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 1,6 Proc. HO). OTTO (*Ann. Pharm.* 127, 178).

	Bei 150°.		OTTO.
8 C	48	8,79	8,3
2 H	2	0,36	0,4
4 Pb	416	76,19	76,0
10 O	80	14,66	15,3
$C^8H^2Pb^2O^8 + 2PbO$	546	100,00	100,0

Fumarsaurer Harnstoff. — $2C^2N^2H^4O^2,C^8H^4O^8$. Krystallisirt aus der Lösung von 1 At. Fumarsäure mit 2 At. Harnstoff in flachen sechsseitigen Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. LOSCHMIDT (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 657).

Maleïnsäure (IV, 510).

$C^8H^4O^8 = C^8H^4O^2,O^6$.

Die Säure des *Equisetum fluviatile* und *limosum* ist nicht, wie REGNAULT annahm, Maleïnsäure, sondern wie schon LIEBIG (*Handb.* 272) angegeben, Akonitsäure. BAUP (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 312). Vergl. V, 804.

Maleïnsäure ist optisch inactiv. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 90).

Zersetzungen. Verhält sich bei der *Electrolyse* wie Fumarsäure, doch könnte das erzeugte Acetylen verschieden sein; auch bilden

sich kleine Mengen Fumarsäure. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 131, 87). — Bildet beim Erwärmen mit *Brom* und Wasser Isobibrombernsteinsäure und Bibrombernsteinsäure, letztere Säure wohl, weil die gleichzeitig auftretende Hydrobromsäure einen Theil der Maleïnsäure zunächst in Fumarsäure verwandelt. — Wird durch einmaliges Aufkochen mit conc. *Hydriodsäure*, durch Erhitzen mit *Hydrobromsäure* oder mit *Salpetersäure* zu Fumarsäure. — *Natriumamalgam* verwandelt wässrige Maleïnsäure leicht in Bernsteinsäure. KEKULÉ (*Ann. Pharm. Suppl.* 1,134; 2,92). — Bei der durch *Caseïn* eingeleiteten Gährung des maleïnsaurem Kalks wird Bernsteinsäure gebildet. DESSAIGNES.

Maleïnsaures Ammoniak fällt salzsaures Eisenoxyd nicht. Es liefert bei der trocknen Destillation ähnliche Substanzen wie saures äpfelsaures Ammoniak. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 31, 432). S. Fumarimid.

Maleïnsaures Bleioxyd. — Basisch. $C^8H^2Pb^2O^8 + 2PbO$. Wird wie das fumarsaure Salz erhalten. Krystallisch, löst sich in Salpetersäure, schwierig in Essigsäure. Hält bei 140° 8,5 Proc. C, 0,5 H, 76,1 Pb (Rechn. wie beim fumars. Salz). OTTO (*Ann. Pharm.* 127, 178).

Maleïnsaurer Harnstoff. — a. *Halb.* $2C^2N^2H^4O^2, C^8H^4O^8$. — Krystallisirt aus der Lösung von Maleïnsäure mit überschüssigem Harnstoff schwierig in rectangulären Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. — b. *Einfach.* $C^2N^2H^4O^2, C^8H^4O^8$. — Bildet kurze dicke Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems. LOSCHMIDT (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 656).

* Isofumarsäure (V, 206).

$C^8H^4O^8 = C^8H^4O^2, O^6$.

KÄMMERER. *Ann. Pharm.* 139, 265.

Durch Zusammenbringen von isomalsaurem Kali mit 5-fach-Chlorphosphor werden Chlorphosphorsäure, Salzsäure, Chlorkalium und *Chlorisofumaryl* erhalten ($C^8H^4K^2O^{10} + 3PCl^5 = 3PCl^3O^2 + 2HCl + 2KCl + C^8H^2O^4Cl^2$), welches letztere nicht unzersetzt verflüchtigt werden kann. Wird es nach dem Abdestilliren der Chlorphosphorsäure mit Aether ausgezogen, so bleibt es nach dem Verdunsten des Aethers als braune widrig riechende Flüssigkeit, welche durch längeres Erhitzen mit Wasser in Isofumarsäure übergeht.

Harte warzenförmige, der Iodsäure ähnliche Krystallbündel, aus mikroskopischen dünnen Blättchen und Nadeln gebildet. So hielt die Säure noch Phosphorsäure.

Das *Kalisalz* ist schwierig krystallisirbar.

Barytsalz. — Weisser amorpher Niederschlag, nicht in Wasser, aber in wässriger Isofumarsäure und in Ammoniak löslich.

			KÄMMERER.
$C^8H^2O^8$	114	45,41	
2 Ba	137	54,59	55,06
$C^8H^2Ba^2O^8$	251	100,00	

Bleisalz. — Gleicht dem Barytsalze und löst sich wie dieses.

			Kämmerer.
$C^8H^2O^8$	114	35,51	
2 Pb	207	64,49	63,75 u. 64,53
$C^8H^2Pb^2O^8$	321	100,00	

Kupferoxydsalz. — Schmutzig grüne Krystallrinden, welche an der Luft zerfliessen, aus kohlensaurem Kupferoxyd und der Säure zu erhalten.

Silbersalz. — Die mit Ammoniak neutralisirte Säure fällt Silbersalpeter nicht. Durch Lösen von kohlensaurem Silberoxyd in der wässrigen Säure werden im Vacuum durchsichtige zerfliessliche Rinden erhalten, welche beim Erwärmen Metall ausscheiden.

Maleïnanhydrid (V, 207), nicht *Fumaranhydrid*, wie V, 207 angenommen. $C^8H^2O^6 = C^8H^2O^4,O^2$. Kocht bei 196°, vereinigt sich mit 2 At. Brom zu Isobibrombernsteinanhydrid. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 87).

Bromkern C^8BrH^5.

* Bromcrotonsäure (V, 207).
$C^8BrH^5O^4 = C^8BrH^5,O^4$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 97; *Lieb. Kopp* 1862, 313.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 139; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 337; *Lieb. Kopp* 1862, 315.

Einfach-gebromte Propylallylsäure. Cahours (*Compt. rend.* 54, 506; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 79).

Entsteht aus Citra- oder Mesabibrombrenzweinsäure beim Kochen mit Kalk oder wässrigem kohlensauren Natron. $C^{10}H^6Br^2O^8 = C^8BrH^5O^4 + HBr + 2CO^2$. Kekulé. Dabei (beim Kochen mit Kalilauge) wird zuerst Citrabibrombuttersäure gebildet. Cahours. — Die durch Addition von 2 At. Brom zu Crotonsäure entstehende Bibrombuttersäure bildet mit Alkalien Monobromcrotonsäure. Körner. (*Ann. Pharm.* 137, 234). S. auch Crotonsäure (*Suppl.* 748).

Monobromcrotonsäure wird aus den Salzlösungen durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Lange platte Nadeln, der Benzoesäure sehr ähnlich. Schmilzt bei 65°, unter Wasser schon unter 50°. Riecht an Buttersäure erinnernd. Ohne Zersetzung flüchtig. Kekulé. Kocht nach Cahours bei 228 bis 230° unter sehr schwacher Zersetzung.

			Kekulé.	Cahours.
8 C	48	29,09	29,02	28,85
5 H	5	3,03	3,12	3,10
Br	80	48,48	48,13	48,52
4 O	32	19,40	19,73	19,53
$C^8H^5BrO^4$	165	100,00	100,00	100,00

Bildet mit *Wasser* und *Natriumamalgam* buttersaures Natron. Vielleicht, indem zuerst Crotonsäure entsteht. $C^8H^5BrO^4 + 2Na + 2H = C^8H^7NaO^4 + NaBr$. Kekulé. — Wird durch *Brom* in der Kälte nicht verändert, durch Erhitzen damit in Citratribrombuttersäure verwandelt. Cahours. — Weingeistiges *Kali* erzeugt keine wasserstoffärmere Säure. Overbeck (*Ann. Pharm.* 140, 54).

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem *Wasser* und scheidet sich, so lange die Lösung über 50° zeigt, als langsam erstarrendes Oel aus. Kekulé.

Bromcrotonsaurer Kalk. — Aus feinen Nadeln gebildete Warzen, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Cahours.

			Cahours.
$C^8H^4BrO^4$	164	89,13	
Ca	20	10,87	10,92
$C^8H^4BrCaO^4$	184	100,00	

Bromcrotonsaures Silber. — Scheidet sich aus kochendem Wasser beim Erkalten in kurzen kleinen Nadeln. Cahours.

			Cahours.
$C^8H^4BrO^4$	164	60,30	
Ag	108	39,70	39,81
$C^8H^4BrAgO^4$	272	100,00	

* Bromcrotonvinester (V, 207).

$C^{12}H^9BrO^4 = C^4H^5O,C^8H^4BrO^3$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 142.

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in kochende weingeistige Bromcrotonsäure erhalten. — Farblos, von Gewürzgeruch. Siedet bei 192 bis 193°.

				Cahours.
12	C	72	37,30	37,19
9	H	9	4,66	4,71
	Br	80	41,45	41,34
4	O	32	16,59	16,76
$C^4H^5O,C^8H^4BrO^3$		193	100,00	100,00

Bromkern $C^8Br^2H^4$.

* Bibromcrotonsäure (V, 207).

$C^8H^4Br^2O^4 = C^8Br^2H^4,O^4$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 144.

Man kocht Citratribrombuttersäure einige Minuten mit verdünnter Kalilauge und versetzt mit Salzsäure, wobei die neugebildete Säure niederfällt. Sie ist durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. — Ueber eine durch Einwirkung von Brom auf Crotonsäure erzeugte Säure, vielleicht Bibromcrotonsäure, s. bei Crotonsäure (*Suppl.* 748).

Nadeln oder lange seidenglänzende Krystalle. Schmelzbar und bei höherer Temperatur unzersetzt destillirbar. — Bildet beim Erhitzen mit Brom Citratetrabrombuttersäure. — Bildet krystallisirbare, meist lösliche Salze. Löst sich in kochendem Wasser und leicht in Aether.

			Cahours.
8 C	48	19,67	19,65
4 H	4	1,64	1,79
2 Br	160	65,67	65,68
4 O	32	13,12	12,88
$C^8H^4Br^2O^4$	244	100,00	100,00

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^3O^2$.

* Monobrommaleïnsäure (V, 207).

$C^8H^3BrO^8 = C^8H^3BrO^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 368.

Wird entweder aus Bibrombernsteinsäure durch Kochen ihres wässrigen Barytsalzes, oder aus Monobromäpfelsäure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron erhalten.

Mit Barytwasser neutralisirte Bibrombernsteinsäure wird beim Kochen sauer und scheidet inactiv-tartersauren Baryt als weisses Pulver aus, nach dessen Entfernung aus der eingeengten Flüssigkeit Warzen von monobrommaleïnsaurem Baryt anschiessen, von welchem Salz Weingeist noch aus der Mutterlauge fällt. Man befreit das Barytsalz durch Waschen mit Weingeist von Brombarium und reinigt durch Umkrystallisiren. In der Mutterlauge bleibt eine besondere Säure (S. unten). — Aus dem Barytsalz wird durch nicht völlig genügende Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Aether Monobrommaleïnsäure erhalten.

Eigenschaften. Grosse, aus Säulen bestehende Halbkugeln. Schmilzt bei 125 bis 126°. — Verliert bei 150° etwas Wasser und lässt bei etwa 212° *Brommaleïnanhydrid* als wohlriechende Flüssigkeit übergehen, welche sich beim Stehen und rascher beim Schütteln mit dem gleichzeitig übergegangenen Wasser mischt und darauf mit demselben zu Krystallen der ursprünglichen Säure wieder vereinigt.

	Bei 100° oder neben Vitriolöl.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	24,62	24,65
3 H	3	1,54	1,70
Br	80	41,02	41,37
8 O	64	32,82	32,28
$C^8H^3BrO^8$	195	100,00	100,00

Bei der *Electrolyse* des conc. wässrigen Natronsalzes wird am + Pol viel Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure entwickelt. Wohl

indem Bromacetylen, C^4BrH, dessen Auftreten zu erwarten wäre, im Entstehungsmomente den Sauerstoff verbraucht, welcher anderen Falls Kohlensäure gebildet hätte, so dass man statt C^4BrH und $2C^2O^4$ erhält: HBr und $4C^2O^2$. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 131, 87).

Wird durch *Natriumamalgam* in Bernsteinsäure verwandelt. — Bildet beim Erhitzen mit *Brom* auf 100° viel Hydrobrom, etwas Kohlensäure, Bromoform und zerfliessliche kleine Krystalle, welche 52,47 Proc. Brom halten und vielleicht Bibromtartersäure, $C^8H^4Br^2O^{12}$, sind (Rechn. = 51,95 Proc. Br). Vielleicht nach der Gleichung: $C^8H^3BrO^8 + 4Br + 4HO = C^8H^4Br^2O^{12} + 3HBr$.

Brommaleïnsäure erzeugt keine Traubensäure, weder beim Kochen mit Kalk, noch beim Kochen ihrer Salze mit Wasser und unterscheidet sich dadurch von der (gleichfalls aus Bibrombernsteinsäure darstellbaren) Monobromäpfelsäure.

Brommaleïnsäure löst sich leicht in *Wasser*. — Sie ist *zweibasisch* und bildet einfach- und halbsaure Salze, welche beständiger als die monobromäpfelsauren Salze sind und sich durch Mindergehalt von H^2O^2 von diesen unterscheiden.

Brommaleïnsaures Natron. — *Einfach.* — Strahlige Krystallmasse, welche das Krystallwasser sehr schwierig verliert.

Brommaleïnsaurer Baryt. — a. *Halb.* — Weisse, aus kleinen Krystallen bestehende Masse, welche das Krystallwasser sehr langsam verliert.

	Bei 100 oder 150°.		KEKULÉ. Mittel.
8 C	48	14,54	14,30
H	1	0,30	0,55
Br	80	24,24	24,35
2 Ba	137	41,52	41,41
8 O	64	19,40	19,39
$C^8HBrBa^2O^8$	330	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Weisse mikrokrystallische Warzen, in Wasser, nicht in Weingeist löslich. — Nicht völlig wasserfrei zu erhalten, da bei 100° das Wasser nur langsam, zugleich auch schon Brommaleïnsäure entweicht.

	Bei 100°.		KEKULÉ.
8 C	48	18,28	16,79 bis 17,43
2 H	2	0,76	1,16 „ 1,22
Br	80	30,48	29,22 „ 29,59
Ba	68,5	26,09	24,74 „ 25,53
8 O	64	24,39	
$C^8H^2BrBaO^8$	262,5	100,00	

Somit lässt nicht deutlich die Analyse, aber der Umstand dieses Salz vom monobromäpfelsauren Baryt unterscheiden, dass nur letzterer, nicht aber der brommaleïnsaure Baryt beim Kochen mit Baryt Traubensäure bildet.

Einfach-brommaleïnsaurer Baryt liefert beim Neutralisiren mit Natron kleine weisse Warzen eines Doppelsalzes.

Brommaleïnsaurer Kalk. — Halb. — Kleine weisse Warzen, welche neben Vitriolöl 8,6 Proc. (2 At. = 6,6 Proc.), bei 150° im Ganzen 14,21 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 13,39 Proc. HO) verlieren und das Wasser an feuchter Luft wieder aufnehmen.

	Bei 150°.		Kekulé.
C^8HBrO^8	193	82,83	
2 Ca	40	17,17	17,23
$C^8HBrCa^2O^8$	233	100,00	

Brommaleïnsaurer Natron-Kalk. — $C^8HBrCaNaO^8 + 4$ Aq. Durch Neutralisiren des einfachsauren Natronsalzes mit Kalk. — Kleine weisse Warzen, welche bei 200° 12,20 Proc. Wasser (4 At. = 13,24 Proc. HO) verlieren.

Brommaleïnsaures Bleioxyd. — Halb. — Aus wässriger Brommaleïnsäure fällt Bleizucker anfangs wieder verschwindenden schweren weissen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten als körniges nicht krystallisches Pulver wiedererscheint. Löst sich leicht in viel kaltem Bleizucker, aus welcher Lösung Weingeist amorph bleibenden Niederschlag fällt. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 10). — Verliert das Krystallwasser bei 170°.

	Lufttrocken.		Kekulé.
C^8HBrO^8	193	46,42	
2 Pb	207	49,28	49,75
2 HO	18	4,30	4,04
$C^8HBrPb^2O^8 + 2Aq$	418	100,00	

Brommaleïnsaures Silberoxyd. — a. Einfach? Verdunstet man *b* mit überschüssiger Brommaleïnsäure und zieht den Rückstand mit Aether aus, so bleiben in Wasser lösliche kleine Krystalle.

b. *Halb.* — 1. Aus der wässrigen Monobrommaleïnsäure fällt Silbersalpeter erst nach Zusatz von Ammoniak weissen käsigen Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in weissen Nadeln anschiesst. — 2. Das durch Silbersalpeter nicht fällbare wässrige einfach-monobromäpfelsaure Silberoxyd liefert beim Neutralisiren mit Ammoniak brommaleïnsaures Silber. — Bildet beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wenig oder kein Bromsilber.

	Neben Vitriolöl oder bei 100°.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	11,73	11,49
H	1	0,25	0,33
Br	80	19,56	
2 Ag	216	52,81	52,61
8 O	64	15,65	
$C^8HBrAg^2O^8$	409	100,00	

Brommaleïnsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Isobrommaleïnsäure (V, 207).

$C^8BrH^3O^8 = C^8BrH^3O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 91; *Lieb. Kopp* 1862, 309.

Wird aus Isobibrombernsteinsäure durch Erhitzen auf 180°, oder durch Kochen mit Wasser erhalten. Aus dem Isobibrombernsteinanhydrid durch Kochen mit Wasser.

Kleine zu Sternen vereinigte Säulen, welche bei etwa 160° schmelzen.

			Kekulé.
8 C	48	24,62	24,33
3 H	3	1,54	1,58
Br	80	41,02	41,64
8 O	64	32,82	32,45
$C^8H^3BrO^8$	195	100,00	100,00

Löst sich sehr leicht in *Wasser*. — Das *Silbersalz* zersetzt sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser.

* Metabrommaleïnsäure (V, 207).

$C^8BrH^3O^8 = C^8BrH^3O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 130, 5.

Wird beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser neben Bibrombernsteinsäure erhalten und geht in Lösung, wenn man den festen Röhreninhalt mit Wasser zerreibt und die Krystalle sammelt. Aus der Lösung schiessen Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure beim Einengen an, während sich Bibrommaleïnsäure mit den Waserdämpfen verflüchtigt oder in der letzten Mutterlauge bleibt. Die Krystalle sind durch oft wiederholtes Umkrystallisiren zu sondern.

Grosse rhombische Krystalle, farblos und durchsichtig, dem Schwerspath ähnlich. Schmilzt bei 126 bis 127°, verdampft langsam bei 100°.

	Krystalle.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	24,62	24,42
3 H	3	1,54	1,58
Br	80	41,02	41,52
8 O	64	32,82	32,48
$C^8BrH^3O^8$	195	100,00	100,00

Löst sich leicht in *Wasser*.

Bleisalz. — Der in wässriger Metabrommaleïnsäure beim Eintropfen von Bleizucker entstehende Niederschlag löst sich nicht in freier Säure, aber in überschüssigem Bleizucker, aus der kochend bereiteten Lösung beim Erkalten in Sternen anschiessend.

	Bei 110°.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	12,00	11,92
H	1	0,25	0,42
Br	80	20,00	20,10
2 Pb	207	51,75	51,66
8 O	64	16,00	15,90
$C^8BrHPb^2O^8$	400	100,00	100,00

Silbersalz. — $C^8BrHAg^2O^8$. Aus der wässrigen Säure erst auf Zusatz von Ammoniak durch Silbersalpeter fällbar. Scheidet beim Erhitzen mit Wasser kein Bromsilber aus. Hält 52,62 Proc. Silber (Rechn. = 52,81 Proc.).

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Parabrommaleïnsäure (V, 207).

$C^8BrH^3O^8 = C^8BrH^3O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 130, 7.

Bildung. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser. S. Metabrommaleïnsäure.

Grosse schwach gelbe oder kleinere farblose Krystalle des 1- und 1-gliedrigen Systems, welche bei 172° schmelzen.

	Krystalle.		Kekulé.
8 C	48	24,62	24,60
3 H	3	1,54	1,65
Br	80	41,02	41,14
8 O	64	32,82	32,61
$C^8BrH^3O^8$	195	100,00	100,00

Die Säure löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Bleisalz. — $C^8BrHPb^2O^8 + 4HO$. Aus der wässrigen Säure fällt Bleizucker beim Umschütteln verschwindenden Niederschlag, welcher durch mehr Bleizucker beständig wird, sich dann beim Erwärmen löst und beim Erkalten körnig-krystallisch abscheidet. Löst sich leicht in überschüssigem Bleizucker, daraus durch Weingeist in Flocken fällbar, welche bald krystallisch werden. Sie verlieren bei 110° 8,30 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 8,26 Proc.) und halten dann 51,77 Proc. Blei (Rechn. = 51,75 Proc. Pb).

Silbersalz. — Wird als schwerer krystallisch-körniger Niederschlag aus der wässrigen Säure durch Silbersalpeter gefällt. Löst sich etwas in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure, auch beim Kochen kein Bromsilber abscheidend.

			Kekulé.
8 C	48	11,73	11,64
H	1	0,25	0,32
Br	80	19,56	
2 Ag	216	52,81	52,45
8 O	64	15,65	
$C^8BrHAg^2O^8$	409	100,00	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffbromkern $C^8Br^2H^2O^2$.

* Bibrommaleïnsäure (V, 207).

$C^8Br^2H^2O^8 = C^8Br^2H^2O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 130, 1.

Wird beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser (S. Bibrombernsteins.) neben Bibrombernsteinsäure u. A. gebildet und geht in Lösung, wenn man den festen Röhreninhalt mit Wasser zerreibt und absondert. Die anfangs in einer offenen Schale, später in der Retorte eingeengten Lösungen lassen bei einiger Concentration Hydrobrom und Bibrommaleïnsäure mit den Wasserdämpfen entweichen, während aus dem Rückstande Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure anschiessen. Dem Destillat wird die Säure durch Schütteln mit Aether entzogen, auch krystallisirt sie daraus bei freiwilligem Verdunsten neben Kalk und Vitriolöl.

Weisse, zu Warzen vereinigte, etwas biegsame Nadeln. Schmilzt bei 112° und destillirt bei stärkerem Erhitzen, oder auch mit Wasserdämpfen.

	Krystalle.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	17,52	17,19
2 H	2	0,73	0,89
2 Br	160	58,39	59,03
8 O	64	23,36	22,89
$C^8Br^2H^2O^8$	274	100,00	100,00

Löst sich leicht in *Wasser*. Bildet halbsaure, meist lösliche *Salze*.

Bleisalz. — $C^8Br^2Pb^2O^8 + 3HO$. Aus der wässrigen Säure fällt Bleizucker weissen Niederschlag, welcher sich in freier Bibrommaleïnsäure, auch in verdünntem wässrigen Bleizucker löst, durch Weingeist aus beiden Lösungen krystallisch fällbar. Explodirt beim Erhitzen, verbrennt beim Schlag mit Geräusch. — Löst sich etwas in kochendem Weingeist, beim Erkalten in Nadeln anschiessend. Verliert bei 100° 4,36 Proc. Wasser (Rechn. = 3,62 Proc.) und hält dann 43,23 Proc. Blei.

Silbersalz. — Aus wässriger Bibrommaleïnsäure durch Silbersalpeter als körnig-krystallischer Niederschlag, bei Verdünnung in glänzenden Nadeln fällbar. Löst sich wenig in kochendem Wasser,

in heisser wässriger Bibrommaleïnsäure ohne Bildung von Bromsilber. Explodirt beim Erhitzen mit starkem Knall, beim Schlag heftig wie Knallsilber.

	Krystalle.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	9,84	9,91
2 Br	160	32,78	
2 Ag	216	44,27	44,27
8 O	64	13,11	
$C^8Br^2Ag^2O^8$	488	100,00	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffchlorkern $C^8ClH^3O^2$.

* Chlormaleïnsäure (V, 207).

$C^8H^3ClO^8 = C^8ClH^3O^2,O^6$.

Perkin u. Duppa. *Compt. rend.* 50, 441; *Ann. Pharm.* 115, 105; ausführl.: *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 9; *Lieb. Kopp* 1860, 252.

Perkin. *Chem. Soc. J.* (2) 1, 198; *Ann. Pharm.* 129, 373; *Par. Soc. Bull.* 6, 40; *Lieb. Kopp* 1863, 380.

Bildung u. Darstellung. Durch Erhitzen von 1 Th. Tartersäure mit 5 Th. Fünffachchlorphosphor, wobei die Masse flüssig wird und Salzsäure ausgiebt, werden Chlormaleylchlorür und Chlorphosphorsäure gebildet, welche letztere durch einen Strom trockner Luft von 120° ausgetrieben werden kann. Es bleibt *Chlormaleylchlorür*, C^8HClO^4, Cl^2 als schweres Oel, welches mit Alkoholen Ester, mit Ammoniak Salmiak und ein krystallisches Amid, mit Anilin ein Anilid erzeugt und welches sich beim Destilliren zersetzt. — In Wasser gegossen, löst es sich allmählich zu Salzsäure und Chlormaleïnsäure, welche beim Eindampfen der Lösung zurückbleibt.

Weisse Masse, aus mikroskopischen durchsichtigen Nadeln gebildet. Schmeckt sehr sauer. — Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten. — Das Kalisalz wird durch Natriumamalgam in bernsteinsaures Salz verwandelt, vielleicht indem zuerst Maleïnsäure entsteht.

Löst sich reichlich in *Wasser*. — Zweibasisch, bildet einfach- und halbsaure Salze.

Das *halbsaure Kalisalz* ist krystallisirbar und leicht löslich; das *einfach-saure*, $C^8H^2ClKO^8$, durch unvollständiges Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali zu erhalten, bildet leicht krystallisirbare Blättchen, reichlicher als Weinstein in Wasser löslich. — Das *halbsaure Silbersalz*, $C^8HClAg^2O^8$, wird durch doppelte Zersetzung als krystallischer Niederschlag erhalten.

Die Säure löst sich reichlich in *Weingeist*.

Sauerstoffchlorkern $C^8Cl^2H^2O^2$.

* Chlorfumaryl (V, 207).

$C^8Cl^2H^2O^4 = C^8Cl^2H^2O^2,O^2$.

Perkin u. Duppa. *Compt. rend.* 48, 852; *Ann. Pharm.* 112, 24; *Phil. Mag.* (4) 17, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 289.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 86; *Lieb. Kopp* 1862, 307.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Destilliren von 1 Th. äpfelsaurem Kalk mit 4 Th. Fünffach-Chlorphosphor. $C^8H^6O^{10} + 3PCl^5 = C^8Cl^2H^2O^4 + 3PCl^3O^2 + 4HCl$. Perkin u. Duppa. — 2. Beim Destilliren von 84 Th. Fumarsäure mit 290 Th. Fünffachchlorphosphor. Kekulé. Man entfernt die gleichzeitig entstandene Chlorphosphorsäure durch gebrochene Destillation und sammelt den bei 160° übergehenden Antheil.

Farblose leicht bewegliche schwere Flüssigkeit, welche sich nach Perkin u. Duppa beim Sieden unter Ausgabe von Salzsäure theilweis zersetzt. Bildet mit Wasser Fumarsäure, mit Weingeist Fumarvinester. Perkin u. Duppa. Vereinigt sich mit 2 At. Brom zu Chlorbibromsuccinyl. Kekulé.

Amidkern C^8AdH^5.

Schwefelsenfsäure (V, 207).

$C^8NH^7S^4 = C^8AdH^5,S^4$.

Will. *Ann. Pharm.* 92, 59; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 344; *Lieb. Kopp* 1854, 597.

Senföl-Schwefelwasserstoff.

Bildung. Beim Vermischen von Senföl mit weingeistigen Hydrothion-Schwefelmetallen wird die ganze Menge des Senföls in schwefelsenfsaures Salz = $C^8NH^6MS^4$ übergeführt; bei Anwendung von Einfach-Schwefelmetall entstehen halb-schwefelsenfsaure Salze = $C^8NH^5M^2S^4$, auch kann sich Senföl mit 1 At. Schwefelmetall zu der Verbindung $C^8NH^5S^2,KS$ vereinigen.

Ammoniaksalz. — Mit Hydrothion gesättigtes weingeistiges Ammoniak erhitzt sich beim Eintropfen von Senföl und erstarrt zum geruchlosen Brei farbloser Blättchen, welche sich beim Aufbewahren zersetzen.

	Im Vacuum.		Will. Mittel.
8 C	48	32,00	31,53
2 N	28	18,67	18,40
10 H	10	6,66	6,84
4 S	64	42,67	43,17
$C^8NH^6(NH^4)S^4$	150	100,00	100,00

Kalisalz. — a. *Halb.* — Mit Senföl vermischtes weingeistiges Einfach-Schwefelkalium scheidet beim Einengen weisse Körner ab, welche beim Erhitzen Senföl entwickeln und 39,2 Proc. Kalium halten. (Rechn. für $C^8NH^5K^2S^4$ = 37,4 Proc. K). — Aus der Mutterlauge werden ähnliche Nadeln mit 25,25 Proc. Kalium erhalten, wohl $C^8NH^5S^2$,KS (Rechn. = 25,4 Proc. K).

b. *Einfach.* — Aus wässrigem oder weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium und Senföl werden beim Einengen im Vacuum grosse rhombische Tafeln erhalten, welche sich an der Luft trüben, gelb färben und zur zähen schwefelgelben, in Wasser nicht völlig löslichen Masse werden. Entwickelt beim Erhitzen Senföl, beim Kochen der wässrigen Lösung erst dann, wenn noch Silbersalpeter zugesetzt wird, unter gleichzeitiger Fällung von Schwefelsilber.

	Lufttrocken.		Will.
C^8NH^6	68	39,72	
4 S	64	37,38	38,09
K	39,2	22,90	22,50
$C^8NH^6KS^4$	171,2	100,00	

Natronsalz. — Perlglänzende Blättchen, welche sich beim Aufbewahren zersetzen.

			Will.
8 C	48	22,96	23,70
N	14	6,69	
12 H	12	5,74	5,93
6 O	48	22,96	
4 S	64	30,60	
Na	23	11,05	11,20
$C^8NH^6NaS^4 + 6Aq$	209,1	100,00	

Barytsalz. a. *Halb.* — $C^8NH^5Ba^2S^4$. Aus warmem wässrigen Einfach-Schwefelbaryum und Senföl werden farblose oder schwach gelbe Blätter erhalten, welche an der Luft zerfallen. Hielt nach dem Pressen zwischen Papier ein Mal 47,3 bis 49,1 Proc. Barium, also wohl 2 At. Wasser (Rechn. = 47,94 Proc. Ba), ein anderes Mal 41,6 Proc. Barium (Rechn. für 6 Aq = 42,6 Proc. Ba). — Wird durch Weingeist gefällt.

b. *Einfach.* — Aus Senföl und Hydrothion-Schwefelbarium. Leicht lösliche Blättchen.

			Will.
8 C	48	20,28	19,90
N	14	5,92	
10 H	10	4,23	4,60
4 O	32	13,52	
4 S	64	27,05	26,50
Ba	68,6	29,00	30,42
$C^8NH^6BaS^4 + 4Aq$	236,6	100,00	

Kalksalz. — Leitet man Hydrothion in ein Gemisch von Kalkmilch, Senföl und Weingeist, so verschwindet der Senfölgeruch; durch Verdunsten der entstandenen Lösung wird eine gelbe durchsichtige Gallerte erhalten, welche beim Trocknen Senföl entwickelt.

Amidkern $C^8Ad^2H^2O^2$.

Fumaramid (V, 210). $C^8N^2H^6O^4 = C^8Ad^2H^2O^2,O^2$. — Die kochende wässrige Lösung nimmt Quecksilberoxyd auf und setzt ein weisses Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen bei 100° 64,79 Proc. Quecksilberoxyd hält, der Formel $C^8N^2H^6O^4,2HgO$ entsprechend (Rechn. = 65,45 Proc. HgO). Dessaignes (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143).

* Fumarimid (V, 211).

Dessaignes. *Compt. rend.* 30, 324; *J. pr. Chem.* 50, 289; *Lieb. Kopp* 1850, 414. — *Compt. rend.* 31, 432; *J. pr. Chem.* 51, 247; *Lieb. Kopp* 1850, 375. — *N. J. Pharm.* 32, 49; *Lieb. Kopp* 1857, 309.
Wolff. *Ann. Pharm.* 75, 293; *Lieb. Kopp* 1850, 415.
Pasteur. *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 49; *Lieb. Kopp* 1851, 392.

1. Erhitzt man saures äpfelsaures Ammoniak im Oelbade auf 160 bis 200°, so wird es unter Abgabe von Wasser und etwas Ammoniak zum röthlichen Harz, aus welchem man durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser ein amorphes blassziegelrothes Pulver erhält. Dieses Pulver löst sich in conc. Säuren, durch Wasser unverändert fällbar, es wird durch mehrstündiges Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure in inactive Asparaginsäure verwandelt. Asparaginsaures, saures fumarsaures und saures maleïnsaures Ammoniak liefern beim Erhitzen dieselbe oder eine sehr ähnliche Substanz, gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Asparagsäure überzuführen. Auch wenn man asparaginsauren Baryt mit der äquivalenten Menge ätherschwefelsauren Kalis erhitzt, wobei Weingeist entweicht, wird dieselbe Substanz gebildet, welche man dem ausgewaschenen Rückstande durch Salzsäure entzieht und durch Wasser aus der salzsauren Lösung fällt. Sie ist $C^8NH^5O^6$. Dessaignes. — 2. Dem beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak auf 160 bis 170° bleibenden Rückstande entzieht Wasser (active und inactive) Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure, aber befeuchtet man beim Erhitzen mit Ammoniak, so wird alles in das unlösliche Product verwandelt. Dieses zeigt nach dem Waschen mit Wasser die Zusammensetzung a. Pasteur. — 3. Kocht man das durch Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak auf 180° erhaltene Product mit Wasser aus, so trübt sich die Lösung beim Erkalten und scheidet mit Säuren das Product b aus, welches durch Austritt von 4 At. Wasser aus äpfelsaurem Ammoniak entstanden ist. Wolff.

	a.		Pasteur.		b.		Wolff.
8 C	48	45,29	45,57	8 C	48	49,48	50,1
N	14	13,20	13,22	N	14	14,43	12,2
4 H	4	3,77	3,87	3 H	3	3,09	4,1
5 O	40	37,74	37,34	4 O	32	33,00	33,6
$C^8NH^4O^5$	106	100,00	100,00	$C^8NH^3O^4$	97	100,00	100,0

Sinapolin oder Biallylharnstoff (V, 211).

$C^{14}N^2H^{12}O^2 = C^2N^2H^2(2C^6H^5)O^2$.

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 300.

Vergl. V, 211. Zu den Allylverbindungen zu zählen.

Cyansäureallylester wird beim Erwärmen mit Wasser butterartig und erstarrt zu Krystallen von Biallylharnstoff, welche auch

durch verdünnte Kalilauge aus Cyansäureallylester erzeugt werden, aber bei weiterem Erhitzen unter Bildung flüchtiger Basen zerfallen.

Stickstoffkern C^8NH^5.

Senföl oder Schwefelcyanallyl (V, 212).

$C^8NH^5S^2 = C^6H^5,C^2NS^2$.

Das käufliche Senföl hält häufig auch Cyanallyl, welches beim Rectificiren zuerst übergeht. Will u. Körner (*Ann. Pharm.* 125, 279).

Ueber die Bildung des Senföls s. beim myronsauren Kali (*Suppl.* 768 und VII, 847). — Durch Erhitzen von weingeistigem Schwefelcyankalium mit Iodallylafer, Zinin (*Ann. Pharm.* 95, 128), auch durch Berührung von Schwefelcyansilber mit Iodallylafer, Berthelot u. de Luca (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 495), wird Schwefelcyanallyl erzeugt, welches nach dem Ausfällen mit Wasser zwischen 145 und 150° übergeht. Zinin.

Spec. Gew. 1,0173 bei 10°1 oder 1,0282 bei 0°; Siedpunkt 150°7 bei 0,7289 Meter Druck. H. Kopp (*Ann. Pharm.* 98, 367).

Zersetzungen. Zu 3 (V, 214). Zerfällt bei längerer Berührung mit *Wasser* oder bei öfterem Destilliren damit theilweis in Cyanallyl und Schwefel. Will u. Körner. — Schwefelcyanallyl vereinigt sich mit *Hydrobrom* (nicht mit *Salzsäure*) zu Krystallen, welche sich in Weingeist, nicht in Aether lösen und durch Wasser zerlegt werden. — Es erhitzt sich mit *Hydriod* und wird zur klebrigen Masse. Henry (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 85). — Weingeistiges Senföl entwickelt bei längerer Berührung mit *Zink* und *Salzsäure* Hydrothion und Kohlensäure und bildet Allylamin. $C^8NH^5S^2 + 4HO = C^6NH^7 + 2CO^2 + 2HS$. Oeser (*Ann. Pharm.* 134, 7). — *Zu* 7. Bildet mit *Salpetersäure* Ameisensäure und Oxalsäure, mit *Chromsäure* viel Essigsäure und zweifelhafte Spuren Propionsäure. Hlasiwetz. — *Zu* 9 (V, 216). Bei anhaltendem Kochen mit conc. *Natronlauge* nimmt, indem $^2/_3$ des Oels verschwinden, der Rest milden Geruch an und hält nach dem Waschen mit warmem Bleioxydkali, Schwefelsäure und Wasser 61,79 Proc. C, 8,56 H, 29,65 O; dabei entweicht Ammoniak, das Natron hält Spuren von propionsaurem, kohlensaurem Natron und Einfach-Schwefelnatrium. Beim Erhitzen von Senföl mit Natronkalk wird ein Oel erhalten, welches an Schwefelsäure viel abgiebt, der Rest zeigt die Zusammensetzung des mit Natronlauge erhaltenen. Beide Oele bilden mit conc. weingeistigem Silbersalpeter Wertheim's Krystalle (V, 83 und *Suppl.* 540) [aber da diese, wie Ludwig zeigte, Schwefelallyl halten, so scheint auch Hlasiwetz' Oel schwefelhaltig zu sein. Kr.]. — Ein Mal lieferte ein besonderes Senföl mit Natronlauge ein flüchtiges Oel von Geruch und Zusammensetzung des Salbeyöls, im Rückstande war Ameisensäure. Hlasiwetz (*J. pr. Chem.* 51, 356).

Zu 12. Bildet mit weingeistigen *Hydrothion-Schwefelmetallen* Salze der Schwefelsenfsäure. Will (*Ann. Pharm.* 92, 59). — *Zu* 14. Erzeugt beim Erhitzen mit *Silber* oder *Kupfer* auf 140° auch bei

Gegenwart von Wasser kein Cyanallyl, sondern durch unvollständige Zersetzung ein widrig riechendes Oel. Bulk (*Ann. Pharm.* 139, 63). — Wird durch *Zinkäthyl* heftig angegriffen unter Bildung einer braunen amorphen Zinkverbindung, Grabowski (*J. pr. Chem.* 98, 369). — Durch *Aethylamin* wird Aethylthiosinamin erzeugt, Methylamin, Trimethylamin und Amylamin bilden gleichfalls unkrystallisirbare Verbindungen. Hinterberger (*Ann. Pharm.* 83, 346). *Triäthylphosphin* bildet Senföl-Triäthylphosphin, entsprechend wirkt *Trimethylphosphin.* Hofmann (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 9, 487).

Myronsäure (V, 221).

$C^{20}NH^{19}S^4O^{20} = C^8NH^5S^2, S^2H^2O^8, C^{12}H^{12}O^{12}$.

Will u. Körner. *Ann. Pharm.* 125, 257.

Vergl. V, 221; VII, 776 und VII, 847. Hier ist die (VII, 847 nur in vorläufiger Nachricht vorliegende) ausführliche Untersuchung von Will u. Körner nachzutragen, durch welche die Existenz des myronsauren Kalis, als des Senföl gebenden Bestandtheils des schwarzen Senfs bestätigt wird.

Myronsäure findet sich auch in den frischen Wurzeln des Meerrettigs. Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 96).

Darstellung des Kalisalzes. Man kocht 2 Pfd. Pulver des schwarzen Senfsamens mit gegen 3 Pfund Weingeist von 85 Proc. im Glaskolben, bis $^1/_2$ Pfd. Weingeist übergegangen ist, presst und wiederholt dieses Verfahren mit dem Rückstande. Der im Wasserbade getrocknete und zerriebene Presskuchen wird etwa 12 Stunden mit seinem 3-fachen Gewicht Wasser macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand nochmals mit 2 Th. Wasser ausgezogen. Man verdunstet die wässrigen Auszüge unter Zusatz von wenig kohlensaurem Baryt im Wasserbade zum Syrup, kocht den Syrup mit 3 bis 4 Pfd. Weingeist von 85 Proc., dann nochmals mit 2 Pfd. Weingeist aus, überlässt die Tincturen 24 Stunden der Ruhe, filtrirt vom Bodensatze und destillirt den Weingeist ab. Der Rückstand auf flachen Tellern der freiwilligen Verdunstung überlassen, erstarrt nach 4 bis 8 Tagen zum Krystallbrei, welchen man mit Weingeist von 75 Proc. anrührt, presst und aus stärkerem Weingeist wiederholt umkrystallisirt. So werden bei nicht zu langsamen Verdunsten des wässrigen Auszuges 5 bis 6 Gramm myronsaures Kali erhalten, aus den Mutterlaugen lässt sich Cyanallyl gewinnen.

Eigenschaften des Kalisalzes. — Kleine weisse seidenglänzende wawellitartig geordnete Nadeln, geruchlos, von kühlend bitterem Geschmack. Aus Wasser werden durchsichtige glasglänzende kurze Säulen erhalten. Neutral. Optisch inactiv. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. — Löst sich leicht in Wasser, wenig in verdünntem, kaum in absolutem Weingeist, nicht in Chloroform, Aether und Benzol. — Zeigt die der Formel $C^{20}NH^{18}KS^4O^{20}$ entsprechende Zusammensetzung (VII, 847b).

Aus dem Kalisalz wird das Barytsalz und ein basisches Bleisalz erhalten, doch scheint die freie Myronsäure nicht isolirt werden zu können.

Barytsalz. — Vermischt man das conc. wässrige Kalisalz mit Tartersäure, zur möglichsten Abscheidung des Weinsteins mit 5 bis 6 Maass absolutem Weingeist, und verdunstet, so liefert der Rückstand durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt eine noch kalihaltige Lösung, aus welcher durchsichtige Tafeln des Barytsalzes anschiessen. Sie halten bei 100°, wobei sie milchweiss und undurchsichtig werden, 14,6 Proc. Barium, der Formel

$C^{20}NH^{18}BaS^4O^{20}$ etwa entsprechend (Rechn. = 15,4 Proc. Ba), geben beim Erhitzen Senföl aus und lassen schwefelsauren Baryt.

Bleisalz. — Wässriges myronsaures Kali wird durch Bleizucker erst nach Zusatz von Ammoniak und erst bei Verbrauch von mehr als 4 At. Bleizucker auf 1 At. Kalisalz vollständig gefällt. Der gelblich weisse amorphe Niederschlag hält Myronsäure und wechselnde Mengen von Bleioxyd, ein Mal wurden 59,2 Proc. Blei neben 10,5 Proc. C, 1,65 H gefunden. Der Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure; bei seiner Zerlegung mit Hydrothion wird ein Gemenge von Schwefelblei mit Schwefel ausgeschieden und eine Lösung erhalten, welche Myronsäure und, durch deren Zersetzung entstanden, Schwefelsäure und Zucker hält.

Zersetzungen. Das myronsaure Kali, welches die Elemente des Senföls, des Traubenzuckers und des 2-fach-schwefelsauren Kalis hält, zerfällt bei seinen Zersetzungen entweder in die genannten 3 Gruppen oder scheidet eine der Gruppen aus, während die anderen beiden mit einander vereinigt bleiben. $C^{20}NH^{18}KS^4O^{20} = C^8NH^5S^2 + C^{12}H^{12}O^{12} + S^2KHO^8$. Auch können statt des Senföls neben einander Cyanallyl und Schwefel auftreten.

1. *Erhitzt* man *wässriges* myronsaures Kali mehrere Tage auf 110 bis 120°, so wird eine braungelbe Lösung mit ausgeschiedenem Schwefel erhalten, welche beim Destilliren Cyanallyl und Hydrothion ausgiebt, letzteres durch Einwirkung von Schwefelsäure auf myronsaures Kali entstanden. — 2. Die farblose Lösung von myronsaurem Kali in conc. *Salzsäure* hält Schwefelsäure, die in verdünnter Salzsäure entwickelt beim Kochen anhaltend Hydrothion, hält Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefels vom myronsauren Kali als Schwefelsäure. — 3. Entwickelt mit *Zink* und verdünnter Salzsäure Hydrothion.

4. Erhitzt sich beim Uebergiessen mit *Kalilauge* von 1,28 spec. Gew. zum Sieden, aus der braunrothen Lösung entwickelt sich anfangs Senföl, dann auch Cyanallyl und Ammoniak; aus dem Rückstande fällen Bleisalze braunrothen, beim Kochen grauschwarzen Niederschlag, während Schwefelsäure und Zucker gelöst bleiben. — 5. Die mit *wenig Barytwasser* versetzte Lösung entwickelt beim Erhitzen Senföl und scheidet schwefelsauren Baryt aus; aber die mit *überschüssigem Barytwasser* vermischte Lösung, welche beim Stehen oder Erwärmen gleichfalls die Hälfte alles Schwefels als schwefelsauren Baryt abscheidet, zeigt keinen Geruch nach Senföl, sondern hält die Elemente des Senföls und des Zuckers in Verbindung mit einander: daher sie einen durch Kohlensäure nicht fällbaren Barytgehalt zeigt, mit Bleizuckerammoniak reichliche weisse Flocken ausscheidet und beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Ammoniak, Schwefelbarium und Zucker, auch wohl Cyanallyl erzeugt.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt langsam weissen käsigen Niederschlag = $C^8NH^5Ag^2S^4O^8$, welcher die Elemente des Senföls und des schwefelsauren Silberoxyds hält, während in die Lösung freie Salpetersäure, salpetersaures Kali und Rechtstraubenzucker übergehen. $C^{20}NH^{18}KS^4O^{20} + 2AgO,NO^5 = C^8NH^5Ag^2S^4O^8 + C^{12}H^{12}O^{12} + KO,NO^5 + HO,NO^5$.

Der Niederschlag entsteht noch bei grosser Verdünnung, in sehr conc. Lösung erst nach Zusatz von Wasser. Er bildet nach dem Auswaschen im Dunkeln ein blendend weisses Pulver. — Er wird durch Hydrothion in Schwefelsäure, Schwefel, Schwefelsilber und Cyanallyl zersetzt. $C^8NH^5Ag^2S^4O^8 + 2HS = 2(SO^3,HO) + 2S + 2AgS + C^8NH^5$. Entsprechend wirkt Salzsäure. — Beim Erhitzen des Niederschlages entweicht Senföl (wohl auch Cyanallyl), während Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd bleiben; so wirkt auch Kochen mit Wasser. In Berührung mit Wasser und Zink werden Senföl, Schwefelsilber und schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt.

		Silberverbindung.		Will u. Körner.
8	C	48	11,67	11,57
	N	14	3,40	
5	H	5	1,22	1,43
2	Ag	216	52,55	52,08
4	S	64	15,58	15,77
8	O	64	15,58	
	$C^8NH^5Ag^2S^4O^8$	411	100,00	

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus myronsaurem Kali gelbweissen Niederschlag, der Silberverbindung entsprechend. Derselbe wird auch durch Quecksilber aus der Silberverbindung erzeugt.

7. Bei der nach VII, 848 erfolgenden Zersetzung von myronsaurem Kali in Berührung mit *Myrosin* oder dem frisch bereiteten wässrigen Auszuge des weissen Senfsamens, werden Senföl, Rechtstraubenzucker, Schwefelsäure und freier Schwefel, und im Zusammenhange mit dieser Schwefelabscheidung Cyanallyl erzeugt, daher auch käufliches Senföl häufig Cyanallyl hält. Will u. Körner.

Stickstoffkern C^8NAdH^4.

Thiosinamin (V, 224).
$C^8N^2H^8S^2$.

Allylsulfocarbamid. — Zwei- und eingliedrig nach Schabus (*Bestimmungen* 167) und Berthelot u. de Luca (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 495); zwei- und zweigliedrig nach Keferstein (*Pogg.* 99, 275).

Aus Iodallylafer erzeugtes Schwefelcyanallyl bildet mit Ammoniak gleichfalls Thiosinamin. Berthelot u. de Luca.

Zerfällt bei der *Electrolyse* unter Auftreten von Blausäure, schwefliger Säure und einer am negativen Pol sich absetzenden gelben schwefelhaltigen Verbindung. Schlagdenhauffen (*N. J. Pharm.* 44,100). — Bildet mit *Iodvinafer* Hydriod-Aethylthiosinamin. Weltzien. — Weingeistiges Thiosinamin wird durch Aufnahme von 2 At. *Brom* zu Bibromthiosinamin. Maly.

Bildet leicht übersättigte Lösungen. Berthelot u. de Luca.

* Bromthiosinamin-Verbindungen (V, 228).

Maly. *Wien. Acad. Ber.* 54; *Nov.* 1866.

Durch Eintropfen von Brom bis zur Färbung in weingeistiges Thiosinamin wird ohne Freiwerden von Hydrobrom die Verbindung von 2 At. Brom mit Thiosinamin gebildet, welche aus der etwas eingeengten Lösung krystallisirt. Sie ist Maly's *Thiosinamindibromür*, den hier geltenden Anschauungen gemäss etwa Hydrobrom-Bromthiosinamin = $C^8N^2H^8S^2,Br^2$ oder $C^8N^2H^7BrS^2,HBr$.

Wird ihre wässrige Lösung mit feuchtem Silberoxyd versetzt, so entsteht, indem die Hälfte des Broms entzogen wird, wässriges Bromthiosinamin oder *Bromthiosinaminamonoxydhydrat* von stark

alkalischer Reaction, welches beim Verdunsten gelblichen Syrup zurücklässt. Durch Neutralisiren desselben mit Schwefelsäure wird das *schwefelsaure Salz* als langsam krystallisch erstarrender Syrup erhalten.

Hydrobrom-Verbindung. — Darstellung s. oben. Farblose spröde glänzende Tafeln oder sechsseitige Säulen, anscheinend des 2- und 1-gliedrigen Systems. S. die Messungen a. a. O. Schmilzt bei 146 bis 147° zur farblosen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen stechenden Geruch nach Allylverbindungen ausgiebt und verkohlt. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Entwickelt mit Vitriolöl übergossen Hydrobrom.

			Maly.
8 C	48	17,39	17,30
2 N	28	10,14	
8 H	8	2,90	3,07
2 S	32	11,60	
2 Br	160	57,97	57,49
$C^8N^2BrH^7S^2$,HBr	276	100,00	

Hydrochlor-Verbindung. — Bildet sich beim Vermischen der wässrigen Hydrobromverbindung mit feuchtem Chlorsilber, welches die Hälfte des Broms aufnimmt, und krystallisirt aus dem stark eingeengten Filtrat in seidenglänzenden Nadeln, aus Weingeist in grösseren Krystallgruppen. Zwei- und eingliedrig, sehr leicht nach 2 auf einander senkrechten Richtungen spaltbar und in dünne rhombische Blättchen mit lebhaftem Perlglanz zerfallend. Peters. Schmilzt bei 129 bis 130° zur farblosen Flüssigkeit, welche langsam krystallisch erstarrt. Entwickelt mit Vitriolöl übergossen Salzsäure.

	Krystalle.		Maly.
8 C	48	20,74	20,94
8 H	8	3,45	3,61
N^2BrClS^2	175,5	75,81	
$C^8N^2H^7BrS^2$,HCl	231,5	100,00	

Hydrobrom-Chlorplatinverbindung. — $C^8N^2BrH^7S^2$,HBr,$PtCl^2$. Wird aus der wässrigen Hydrobrom-Verbindung durch Chlorplatin in feinen orangeglänzenden Schuppen langsam gefällt. Hält 22,83 Proc. Platin, wegen Gehalt an salzsaurem Salz etwas mehr, als der Formel entspricht (22,14 Proc. Pt).

Hydrochlor-Chlorplatinverbindung. — $C^8N^2BrH^7S^2$,HCl,$PtCl^2$. Aus dem wässrigen salzsauren Salz fällt Chlorplatin langsam orangeglänzende Blätter und Schuppen mit 25,12 Proc. Platin (Rechn. = 24,84 Proc. Pt), welche sich in heissem Wasser unter Zersetzung, in heissem Weingeist kaum lösen.

Bromgold-salzsaures Salz. — $C^8N^2H^7BrS^2$,HCl,$AuBr^3$. Aus der wässrigen Hydrobromverbindung fällt Dreifach-Chlorgold gelben Niederschlag, welcher rasch dunkelpurpurroth und krystallisch wird, dann 29,36 Proc. Gold hält (Rechn. 29,49 Proc. Au. Hier wird

zunächst das Chlorgold-Hydrobrom-Doppelsalz gebildet, welches sich dann zu Bromgold-salzsaurem Salz umsetzt: $3(C^8N^2H^7BrS^2,HBr) + AuCl^3 = 3(C^8N^2H^7BrS^2, HCl) + AuBr^3$. — Schiesst aus heissem Wasser in langen braunvioletten Nadeln an, welchen sich Goldflittern beimengen.

* Aethylthiosinamin (V, 228).

$C^{12}N^2H^{12}S^2 = C^8NH^7(C^4H^5)S^2$.

Hinterberger. *Wien. Acad. Ber.* 9, 249; *Ann. Pharm.* 83, 346; *Lieb. Kopp* 1852, 629.

Weltzien. *Ann. Pharm.* 94, 103; *Lieb. Kopp* 1855, 656.

Thiosinäthylamin. Aethylallylsulfocarbamid.

1. Senföl erhitzt sich aufs Heftigste beim Eintropfen von Aethylamin; leitet man Aethylamingas in erkältetes Senföl, so wird ein gelber Syrup erhalten, welcher gewürzhaft und bitter schmeckt, beim Erhitzen alkalisches Oel ausgiebt und verkohlt, durch Bleioxydhydrat in Aethylsinamin verwandelt wird und mit Säuren keine Krystalle bildet. Durch Sättigen des Syrups mit Salzsäuregas, Zusatz von absolutem Weingeist und Chlorplatin werden luftbeständige hellgelbe Krystalle [des 2- und 2-gliedrigen Systems, Schabus] erhalten, schwer löslich in Wasser und Weingeist. Sie halten 28,28 Proc. Platin, sind also *Chlorplatin-salzsaures Aethylthiosinamin* (Rechn für $C^{12}N^2H^{12}S$, $HCl,PtCl^2$ = 28,21 Proc. Pt). Hinterberger.

2. Erwärmt man weingeistiges Thiosinamin mit Iodvinafer und verdunstet, so werden weisse federartige Krystalle erhalten, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Sie sind Hydriod-Aethylthiosinamin. Weltzien.

			Weltzien.
12 C	72	26,47	25,51
2 N	28	10,29	
13 H	13	4,78	4,87
2 S	32	11,77	
J	127	46,49	46,55
$C^{12}N^2H^{12}S^2,HJ$	272	100,00	

Halten die nach 1 und 2 erhaltenen Producte dasselbe Aethylthiosinamin? Kr.

* Senföl-Triäthylphosphin (V, 224).

$C^{20}NH^{20}PS^2 = C^8NH^5S^2,3(C^4H^5),P$.

A. W. Hofmann. *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 289; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 47; *Lieb. Kopp* 1860, 335.

Triäthylallylsulfocarbophosphamid.

Triäthylphosphin vereinigt sich mit Senföl unter heftiger Wärmeentwicklung zur braunen Masse; aus Triäthylphosphin und in Aether gelöstem Senföl werden sogleich Krystalle erhalten, nach dem Waschen mit kaltem Aether aus kochendem umzukrystallisiren.

Farblose durchsichtige Tafeln des 2- und 1-gliedrigen Systems, besonders schön und allseitig ausgebildet. Isomorph mit Thiosinamin. S. Sella's Messungen a. a. O. — Schmilzt bei 68° und erstarrt bei 61°.

			Hofmann.
20 C	120	55,30	55,46
N	14	6,45	
P	31	14,29	
20 H	20	9,21	9,32
2 S	32	14,75	
$C^8NH^5S^2,3(C^4H^5),P$	217	100,00	

Entwickelt beim Erhitzen widrigen Geruch und scheidet Krystalle von Schwefeltriäthylphosphin ab.

Bildet mit Salzsäure und *Zweifach-Chlorplatin* gelbe seidenglänzende Schuppen, welche in kochendem Wasser zum Oel schmelzen und 22,87 Proc. Platin halten (Rechn. 23,32 Proc. Pt).

Stickstoffkern $C^8N^2H^4$.

* Aethylsinamin (V, 230).

$C^{12}N^2H^{10} = C^8N^2H^3(C^4H^5),H^2$.

Hinterberger. *Ann. Pharm.* 83, 348.

Sinäthylamin.

Wird durch Erhitzen von Aethylthiosinamin mit Bleioxydhydrat, so lange das mit Kalilauge vermischte Filtrat Bleioxydhydrat noch schwärzt, gebildet und durch Auskochen der entstandenen Masse mit Wasser und Weingeist und Einengen als dunkelgelber Syrup erhalten, welcher langsam krystallisch wird. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen.

Sehr bittere Nadeln, welche bei 100° schmelzen und krystallisch erstarren. Reagirt alkalisch. — Löst sich nicht in Wasser.

Chlorquecksilber-Aethylsinamin. — Aus (salzsaurem oder weingeistigem?) Aethylsinamin fällt wässriger Sublimat weisse Flocken, nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist neben Vitriolöl zu trocknen. Schmilzt im Wasserbade zum krystallisch erstarrenden Harz.

			Hinterberger.
12 C	72	13,95	13,65
2 N	28	5,44	
10 H	10	1,93	1,82
3 Cl	106,2	20,57	
3 Hg	300	58,11	58,65
$C^{12}N^2H^{10},3HgCl$	516,2	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Aethylsinamin. — $C^{12}N^2H^{10},HCl,PtCl^2$. Scheidet sich in rothgelben Nadeln aus der mit Chlorplatin

versetzten Lösung von Aethylsinamin in Salzsäure. Hält 31,55 Proc. Platin (Rechn. = 31,24 Proc. Pt).

Aethylsinamin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern C^8H^8.

Bute oder Butylen (V, 230).

C^8H^8.

Es sind nach Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 365) 9 isomere Verbindungen obiger Formel möglich, doch erscheint zur Zeit nur die Aussonderung des Pseudobutylens und des Methylallyls thunlich, während über Einerleiheit und Constitution der übrigen Butylene weitere Untersuchungen entscheiden müssen.

Bildung. 1. Leitet man Monobromäthylendampf (V, 882) in erkältetes Zinkäthyl, so wird bei 12 bis 14° siedendes Butylen gebildet, von 0,739 spec. Gew. bei 0°, mit Brom zu einer bei 158 bis 160° siedenden Flüssigkeit verbindbar, welche sich wie Zweifach-Brombutylen gegen weingeistiges Kali verhält. Chapman (*Chem. Soc.* (2) 5, 28; *Krit. Zeitschr.* 10, 127). — 2. Butylenhydrat zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Butylen und Wasser; aus Hydriod-Butylen wird durch Zerlegen mit weingeistigem Kali, mit Silberoxyd oder essigsaurem Silberoxyd Butylen erzeugt, im letzteren Falle neben essigsaurem Butylen. de Luynes. — 3. Bildet sich aus Butylalkohol beim Erhitzen mit Vitriolöl oder Chlorzink, aus Iodbutylafer beim Behandeln mit Kalium, in beiden Fällen neben Butylwasserstoff. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 137).

4. Bildet einen Bestandtheil der Gase, welche bei Zersetzung von Mylalkohol durch Glühhitze erhalten werden. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84). Dieses Butylen bildet nach Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 682) mit Hydriodsäure Iodpseudobutylafer, ist also Pseudobutylen. Findet sich unter den bei der trocknen Destillation von essigsaurem Natron mit Natronkalk, von buttersaurem Baryt, von Oelsäure mit Kalk auftretenden Gasen. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69). Das beim Lösen von Roheisen in Säuren auftretende Wasserstoffgas hält auch Butylen beigemengt. Hahn. S. bei Propylen (*Suppl.* 573).

Darstellung. Man übergiesst in Glasröhren, welche man dann möglichst rasch zuschmelzt, 20 Gr. essigsaures Silberoxyd mit seinem Gewicht Hydriod-Butylen, lässt die bald eintretende heftige Einwirkung sich vollenden, erkältet in der Eismischung und sammelt das beim Oeffnen der Röhren austretende Gas in einer stark erkälteten Vorlage, wobei man die Röhren zuletzt auf 40 bis 50° erwärmt, um auch das vom essigsauren Butylen verschluckte Butylen zu entwickeln. de Luynes.

Eigenschaften. Farbloses Gas von starkem Lauchgeruch, in der Kälte zur farblosen Flüssigkeit condensirbar, welche bei + 3° kocht. Gesteht in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether nicht in $^1/_4$ Stunde, aber wenn man noch evacuirt zur halbdurchsichtigen weissen Krystallmasse, welche beim Herausnehmen rasch schmilzt. de Luynes (*Par. Soc. Bull.* (2) 1, 166).

Zersetzungen. *Brennt* mit rother blau gesäumter russender Flamme. — Löst sich mit gelber Farbe in *Vitriolöl*, WURTZ, aus welcher Lösung Wasser ein leichtes Oel scheidet. — Vereinigt sich mit *Hydriodsäure* bei 0° zu Hydriod-Butylen, DE LUYNES, mit *Brom* zu Zweifach-Brombutylen. CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 291).

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, besonders reichlich in *Aether* und in *Eisessig*, auf welchen Lösungen es auf Zusatz von Wasser entweicht. DE LUYNES (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 418).

* Pseudobutylen (V, 232).

C^8H^8.

BUTLEROW. *Krit. Zeitschr.* 10, 364.

Wird durch Zersetzung von Pseudobutylalkohol oder anderen Pseudobutylverbindungen erhalten, namentlich aus Iodpseudobutylafer durch Behandeln mit Zink und Wasser neben Pseudobutylwasserstoff, durch Erwärmen mit weingeistigem Kali, aus Pseudobutylalkohol durch Lösen in mässig verdünnter Schwefelsäure und Erwärmen.

Man vermischt in absolutem Weingeist gelösten Iodpseudobutylafer in überschüssigem weingeistigen Kali und leitet das austretende Gas durch Eiswasser. — Unangenehm, nach Leuchtgas riechendes Gas, welches bei 15 bis 18° unter 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären Druck tropfbar flüssig wird und dann unter 0,7525 M. Druck bei — 7 bis — 8° siedet.

Brennt mit hell leuchtender russender Flamme. — Wird durch *Brom* verschluckt. — *Vitriolöl* verwandelt Pseudobutylen in schwerflüchtige polymere Kohlenwasserstoffe, solches, welches mit seinem Maass Wasser verdünnt ist, löst Pseudobutylen nicht. Aber mit dem halben Maass Wasser verdünntes Vitriolöl löst Pseudobutylen, welche Lösung beim Verdünnen und Destilliren Pseudobutylalkohol übergehen lässt und sich dabei violettroth färbt. — Wird durch *Hydriodsäure* rasch zu Iodpseudobutylafer verschluckt. — Ueber die Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat s. Isobutylalkohol.

* Methylallyl (V, 232).

$C^8H^8 = C^2H^3,C^6H^5$.

AD. WURTZ. *Compt. rend.* 64, 1088; *Krit. Zeitschr.* 10, 429.

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Iodallylafer mit Zinkmethyl und Natrium auf 120°, wo sehr lebhafte Einwirkung erfolgt. Die Masse wird meist fest und schwarz, aber liess ein Mal, als sie farblos geblieben, beim Oeffnen des Rohrs Methylallyl austreten, wie das nach 2 erhaltene mit Hydriod zu C^8H^9J verbindbar. — 2. Man erhitzt

ein mit 2 Maass absolutem Aether vermischtes Gemenge von Iodformafer und Iodallylafer mit Natrium im Wasserbade, erkältet und fängt das beim Oeffnen des Rohrs austretende Gas zugleich mit dem Aether in einer auf — 12° erkälteten Vorlage auf.

Wird diese ätherische Lösung in der Kälte mit Brom gesättigt, vom überschüssigen Brom durch Kali befreit und destillirt, so geht anfangs der Aether über, dem bei im Vacuum unter 0,100 M. Druck fortgesetztem Destilliren die Bromverbindungen unter 100° folgen, während Vierfach-Brombiallyl zurückbleibt. Aus dem Destillat lässt sich durch gebrochene Destillation eine unter 0,7549 Meter Druck bei 156 bis 159° siedende Bromverbindung $= C^8H^8Br^2$ sondern, als leicht bewegliche, die Augen reizende Flüssigkeit von 1,8119 bis 1,8299 spec. Gew. bei 0°. Sie erstarrt beim Erhitzen mit Natrium auf 100° und lässt beim Oeffnen des Rohres ein bei — 12° condensirbares Gas austreten, welches bei — 4 bis + 8° siedet und sich mit Hydriod zur Verbindung C^8H^9J von 116 bis 118° Siedpunkt, 1,643 spec. Gew. bei 0° vereinigt.

Hiernach bleibt die Einerleiheit des Methylallyls mit Butylen zweifelhaft. Wurtz.

* Butylwasserstoff (V, 232).

$C^8H^{10} = C^8H^8,H^2$.

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 137; *Ann. Pharm.* 93, 111.
Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 11.
Ronalds. *Chem. Soc.* (2) 3, 54; *J. pr. Chem.* 94, 420; *Lieb. Kopp* 1865, 507.

Wird aus Butylalkohol durch Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl oder Chlorzink, aus Iodbutylafer durch Kalium erzeugt, in beiden Fällen neben Butylen. Bildet einen Bestandtheil des amerikanischen Petroleums, Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 127, 311), aus dem es beim Aufbewahren als Gas entweicht und durch Erwärmen auf 30° ausgetrieben wird. Man verdichtet durch Erkälten und destillirt, wo bei 4 bis 6° Butylwasserstoff übergeht. Ronalds.

Farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,600 spec. Gew. bei 0°. Pelouze u. Cahours, Ronalds. Kocht gegen 0°, Pelouze u. Cahours; Dampfdichte = 2,11 (Rechn. = 2,01). Ronalds. Riecht süsslich.

Brennt mit gelber wenig leuchtender Flamme. Ronalds. Bildet mit Chlor Chlorbutylafer. Pelouze u. Cahours. Vergl. unten. — Löst sich nicht in Wasser, nicht in rauchendem Vitriolöl, Wurtz, in absosutem Weingeist zu 10 bis 15 Maass, Berthelot (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 60), in Aether zu 11 bis 12 Maass. Ronalds.

Butylwasserstoff ist isomer mit Aethyl (*Suppl.* 151) und mit dem unten beschriebenen Trimethylformen. Da nun nach Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 7, 529) nur zwei isomere Verbindungen der Formel C^8H^{10} möglich erscheinen, deren Verschiedenheit durch die Formeln $C^2H^3,C^2H^2,C^2H^2,C^2H^3$ und $3C^2H^3,C^2H$ angedeutet wird, so ist Butylwasserstoff für eine dieser beiden Verbindungen und zwar mit Wahrscheinlichkeit für Aethyl zu halten. Hierfür sprechen besonders die beim Butylalkohol angeführten Versuche von Carius und Schöyen.

* *Trimethylformen,* C^8H^{10}, oder *Pseudobutylwasserstoff* wird aus Iodpseudobutylafer durch Zink und Wasser erzeugt. Man giesst Iodpseudobutylafer zu mit Wasser bedecktem Zink, regelt die eintretende Reaction durch Erwärmen oder Erkälten, leitet die sich entwickelnden Gase durch Brom, welches das mitentstandene Pseudobutylen aufnimmt, und durch Kalilauge. — Es bleibt Trimethylformen als farbloses riechendes Gas, welches sich bei Druck oder Kälte verdichtet, aber schwieriger als Aethyl, indem bei $17^0$5 bis 18^0 Aethyl schon bei $2^1/_2$ Atmosphären Druck, Trimethylformen erst bei 3 Atm. Druck beginnende Condensation zeigt. Auch wird unter 0,765 M. Druck Aethyl bei -2^0 völlig condensirt, Trimethylformen unter 0,747 M. Druck erst bei -17^0. Vermischt man im Dunkeln 10 Maass Trimethylformen mit 9 Maass Chlor und beleuchtet das Gemenge, so entsteht ein leichtes Oel von der Formel $C^8H^8Cl^2$, welches durch Wasser bei 100^0 theilweis in Salzsäure und Pseudobutylalkohol verwandelt wird. Aethyl in gleicher Weise behandelt, liefert eine schwere Chlorverbindung, isomer mit obiger, aber sich in anderer Weise gegen Wasser verhaltend. Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 362).

* Butylalkohol (V, 232).

$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8,H^2O^2$.

A. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 129; *Ann. Pharm.* 93, 107; *Lieb. Kopp* 1854, 658; vorläuf. Anzeige: *Compt. rend.* 35, 310; 39, 335.

Gährungsbutylalkohol. — Isomer mit Butylenhydrat, Pseudobutylalkohol und Isobutylalkohol. Den herrschenden Ansichten gemäss erscheinen nur 4 Alkohole der Formel $C^8H^{10}O^2$ möglich, welche mit Zugrundelegung von Kolbe's Nomenklatur (*Ann. Pharm.* 132, 102) die nachstehenden Namen erhalten. 1. *Propylcarbinol,* $C^2H^2(C^2H^2,C^2H^2,C^2H^3),O^2H$, ist vielleicht der Gährungsbutylalkohol; — 2. *Methyläthylcarbinol,* $C^2H,C^2H^3,(C^2H^2,C^2H^3)O^2H$, oder Butylenhydrat; — 3. *Trimethylcarbinol* $C^2(3C^2H^3),O^2H$, oder Pseudobutylalkohol; — 4. *Isopropylcarbinol* oder Isobutylalkohol, $C^2H^2(C^2H,2C^2H^3)O^2H$. Markownikoff (*Ann. Pharm.* 138, 361). — Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 10, 117) hält den Gährungsbutylalkohol für die Verbindung 4, was Butlerow's Untersuchung des Isobutylalkohols zu bestätigen scheint. — In dem nachstehenden Falle scheint mir nicht im voraus zu entscheiden, welche dieser Verbindungen (ob 1 oder 2) erhalten wurde. Kr.

Der durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Lieben's Chlorvinäther (*Suppl.* 343), jetzt *Bichlorvinäther* $= C^4H^3Cl^2,C^4H^5,O^2$, entstehende *Aethylochlorvinäther,* $= C^4H^3Cl,2C^4H^5,O^2$, erzeugt in Berührung mit conc. Hydriodsäure freies Iod, Salzsäure und ein schweres Oel, welches ausser Iodvinafer Iodäthylovinafer und Chloräthylovinafer hält. Der *Iodäthylovinafer* ist einerlei mit Iodbutylafer oder Hydriod-Butylen, deren Siedpunkt er zeigt; er bildet mit essigsaurem Silberoxyd schon in der Kälte (also wie Hydriod-Butylen, Kr.) Butylen und den entsprechenden Essigester von sehr angenehmem Fruchtgeruch, aus welchem fortgesetztes Sieden mit conc. Kalilauge Aethylovinalkohol oder Butylenhydrat scheidet. Lieben (*Wien. Acad. Ber.* 54, 225; *Ann. Pharm.* 141, 236).

Der Gährungsbutylalkohol findet sich in einigen Fuselölsorten des Handels, besonders in solchen, welche bei Gewinnung von Wein-

geist aus Rübenmelasse erhalten wurden, aber nicht stets in gleicher Menge und scheint zuweilen ganz oder fast ganz zu fehlen. Wurtz. Butlerow fand in käuflichem Gährungsbutylalkohol auch Pseudobutylalkohol. S. diesen.

Darstellung. Durch sehr oft wiederholte gebrochene Destillation. S. Wurtz' ausführliche Anleitung a. a. O. Das hierbei gegen 110° übergehende Product ist zur völligen Reindarstellung in Iodbutylafer und Essigbutylester zu verwandeln, durch Kochen mit Kalilauge aus dem Ester zu regeneriren und über Barythydrat zu rectificiren.

Bildung. Erhitzt man Aethylgas, welches durch rauchende Schwefelsäure möglichst vom Aethylen befreit ist, mit Brom auf 100°, so werden Hydrobrom und eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit von der Formel $C^8H^8Br^2$ erhalten, welche zwischen 155 und 162° siedet und bei 200° in Hydrobrom und Kohle zerfällt, also wohl Zweifach-Butylen. Carius (*Ann. Pharm.* 126, 215; *Lieb. Kopp* 1863, 506). In entsprechender Weise verdichtet sich Aethyl im zerstreuten Tageslichte mit seinem Maass Chlor unter Bildung von Salzsäure zur dünnen stark riechenden Flüssigkeit, einem Gemenge von Chlorbutylafer, Zweifach-Chlorbutylen und chlorreicheren Producten. Wird dieselbe nach dem Waschen und Trocknen destillirt und der unter 90° siedende Antheil mit essigsaurem Kali und Eisessig erhitzt, so erfolgt Ausscheidung von Chlorkalium und Bildung von Essigbutylester. Die Bildung dieses letzteren Körpers ist anzunehmen, da die erhaltene Flüssigkeit gegen 114 bis 120° siedet, durch Barythydrat in essigsaures Salz und (gleichfalls nicht völlig zu isolirenden) Butylalkohol zerfällt, welcher mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Buttersäure zu erzeugen vermag. Schöyen (*Ann. Pharm.* 130, 233; *Lieb. Kopp* 1864, 334).

Eigenschaften. Farbloses Oel, dünnflüssiger und weniger durchdringend als Fuselöl riechend. Spec. Gew. bei 18°5 = 0,8032; Siedpunkt 109°, Dampfdichte = 2,589 (Rechn. = 2,565). Optisch inactiv.

			Wurtz.	Michaelson.
8 C	48	64,86	64,94	65,06
10 H	10	13,51	13,65	13,47
2 O	16	21,63	21,41	21,47
$C^8H^{10}O^2$	74	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Butylalkohol ist leicht zu entflammen und *verbrennt* mit leuchtender Flamme. — 2. Erzeugt bei der *Oxydation* mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Kohlensäure, Propyl- und Butylaldehyd, auch Propionsäure und Buttersäure. Michaelson. (*Compt. rend.* 59, 442; *Ann. Pharm.* 134, 68).

3. Bei vorsichtigem Vermischen von erkältetem Butylalkohol mit dem gleichen Maass *Vitriolöl* wird Butylschwefelsäure erzeugt, bei rascherem Eintragen des Vitriolöls färbt und erhitzt sich das Gemenge unter Auftreten von schwefliger Säure und scheidet in der Ruhe eine farblose Schicht von mit Butylen polymeren Kohlenwasserstoffen ab. Mischt man Butylalkohol rasch mit überschüssigem Vitriolöl und erwärmt, so entweichen Butylen, schweflige Säure und Kohlensäure. Wurtz. — 4. Die syrupdicke Lösung von geschmolzenem *Chlorzink* in Butylalkohol lässt, wenn sie mit überschüssigem Chlor-

zink erhitzt wird, ein Gemenge von Butylen, welches anfangs vorwaltet, und Butylwasserstoff entweichen, auch entstehen flüssige Kohlenwasserstoffe von unter 100° bis zu über 300° Siedpunkt, hauptsächlich mit Butylen isomere Verbindungen, vielleicht gemischt mit wasserstoffärmeren. Der bei 240 bis 280° übergehende Antheil hielt 86,30 Proc. C, 11,93 H, also mehr Kohle und weniger Wasserstoff, als Butylen (85,72 Proc. C, 14,28 H), vielleicht wegen Beimengung von $C^{24}H^{22}$ oder $C^{40}H^{38}$, was dann auch das Auftreten von Butylwasserstoff erklären würde ($6C^8H^8 = C^8H^{10} + C^{40}H^{38}$). Wurtz. — 5. Butylalkohol zersetzt sich nach Art anderer Alkohole mit *Iod-*, *Brom-* und *Chlorphosphor*, Wurtz, mit *Chlorcyan*, Humann; er bildet mit *Dreifachchlorphosphor* Butylphosphorigchlorür. Menschutkin. — 6. Erzeugt mit *Natronkalk* bei 250° unter Freiwerden von Wasserstoff buttersaures Salz. Wurtz.

Löst sich in $10^1/_2$ Th. *Wasser* von 18°, aus dieser Lösung durch Chlorcalcium als Oel zu scheiden. — Vereinigt sich mit *Chlorcalcium* zu Krystallen. — Löst *Kalium* unter Entweichen von Wasserstoff zu *Butyläther-Kali*, $C^8H^9KO^2$, welches aus dem überschüssigen Alkohol krystallisirt. Wurtz.

* Butylenhydrat (V, 232).

$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8,H^2O^2$.

de Luynes. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 422.

Bildung u. Darstellung. 1. Schliesst man Hydriod-Butylen mit feuchtem Silberoxyd ein und befördert die in der Kälte eintretende Zersetzung durch Erwärmen, so tritt beim Oeffnen des in die Kältemischung getauchten Rohrs Butylen aus, durch Destilliren des Rückstandes und Aussondern des zwischen 95 und 100° siedenden Theils wird Butylenhydrat erhalten. — 2. Essigsaures Butylen, welches man mit conc. Kalilauge 30 Stunden auf 100° erhitzt, bildet Butylenhydrat, welches sich theilweis als leichtes Oel aussondert, zum anderen Theil in der Kalilauge gelöst bleibt und beim Destilliren mit dem ersten $^1/_5$ übergeht. Man wäscht mit gesättigter Pottaschlösung, trocknet über geschmolzenem kohlensauren Kali und destillirt über wenig Natrium. de Luynes. — 3. Bei der Zersetzung von Amylenhydrat mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird ausser anderen Producten eine bei 93 bis 98 siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylenhydrats erhalten. Wurtz (*Compt. rend.* 58, 971; *Ann. Pharm.* 132, 132).

Bei der heftig verlaufenden Einwirkung von Zinkäthyl auf Glycoljodhydrin, $C^4H^5JO^2$ [der durch Zerlegen von Glycolchlorhydrin oder Hydrochlor-Aethylenoxyd (*Suppl.* 245) mit Iodkalium entstehenden Verbindung], werden zinkhaltige Aether gebildet, durch deren Zersetzuug mit Wasser Butylenhydrat entsteht. Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 680). Die Zwischenproducte sind nach Butlerow: *a.* $C^4H^4J(O^2Zn^2C^4H^5) = C^4H^5JO^2 + 2C^4H^5Zn - C^4H^6$, dieses Product wird bei Ueberschuss des Iodhydrins erzeugt; — *b.* $C^4H^4(C^4H^5)(O^2Zn^2C^4H^5)$, welcher Körper

aus *a* durch überschüssiges Zinkäthyl gebildet wird. $2[C^4H^4J(O^2Zn^2C^4H^5)] + 2C^4H^5Zn = C^4H^4(C^4H^5)(O^2Zn^2C^4H^5) + 2ZnJ$. — Das Butylenhydrat selbst entsteht dann folgendermassen: $C^4H^4(C^4H^5)(O^2Zn^2C^4H^5) + 4HO = C^4H^4(C^4H^5)O^2H + 2(ZnO,HO) + C^4H^6$. — Dieses Butylenhydrat wurde durch Chromsäure zu Essigsäure und Methyläthylaceton, C^2O^2,C^2H^3,C^4H^5, oxydirt.

Farblose stark riechende Flüssigkeit, welche brennend schmeckt und bei 96 bis 98° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0,85.

			DE LUYNES.
8 C	48	64,86	64,33
10 H	10	13,51	13,88
2 O	16	21,63	21,79
$C^8H^{10}O^2$	74	100,00	100,00

Entzündlich und mit leuchtender Flamme brennbar. — Zerfällt bei 5-stündigem *Erhitzen* auf 250° in Butylen und Wasser. — Verschluckt *Hydriodsäure* unter Freiwerden von Wärme und Bildung von Hydriod-Butylen. — *Brom* erzeugt unter lebhafter Einwirkung ein schweres reizendes Oel von 110 bis 158° Siedpunkt.

Wird aus der Lösung in *Wasser* durch kohlensaures Kali geschieden. Löst *Chlorcalcium,* mischt sich mit *Weingeist* und *Aether.*

* Isobutylalkohol (V, 232).

$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8,H^2O^2$.

BUTLEROW. *Krit. Zeitschr.* 10, 366.

Isopropyl- oder Pseudopropylcarbinol. — Leitet man Pseudobutylen in wässriges und mit überschüssigem Quecksilberoxyd versetztes Unterchlorigsäurehydrat, wo dasselbe langsam und regelmässig verschluckt wird, entfernt die überschüssige Säure durch zweifachschwefligsaures Natron und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen die Verbindung $C^8H^9ClO^2$ über, zugleich mit Oeltropfen, welche auch durch mehr Wasser nicht gelöst werden. Man verdünnt das Destillat mit Wasser, beseitigt ungelöstes Oel durch Filtriren, sättigt mit Natronsalpeter und schüttelt mit Aether aus, welcher beim Verdunsten die gegen 137° siedende Chlorverbindung hinterlässt. Sie erzeugt Isobutylalkohol, wenn ihre wässrige Lösung 2 Tage unter Zusatz von etwas Salzsäure mit Natriumamalgam behandelt wird, worauf man den Alkohol abdestillirt, nochmals 2 Tage mit Natriumamalgam hinstellt, mit kohlensaurem Kali aus der Lösung als Oelschicht scheidet, mit kohlensaurem Kali und darauf mit Baryt entwässert und rectificirt.

Hierbei addirt sich nach BUTLEROW die unterchlorige Säure dem Pseudobutylen = $C^2,2C^2H^3,C^2H^2$, indem sie die Verbindung $C^2Cl,2C^2H^3,C^2H^2O^2H$ erzeugt, welche letztere mit Natriumamalgam Isobutylalkohol = $C^2H,2C^2H^3,C^2H^2O^2H$, nicht also Pseudobutylalkohol (aus welchem Pseudobutylen entstanden) liefert.

Oel, welches den Geruch des Butylalkohols besitzt, bei 106 und 107° siedet. — Wird durch Behandeln mit der richtigen Menge

2-fach-chromsauren Kalis und (mit 10 Th. Wasser verdünnter) Schwefelsäure zu Isobutylaldehyd und Isobuttersäure oxydirt. — Wird durch Fünffachchlorphosphor in den Chlorafer, durch Natrium in eine in Nadeln krystallisirende Verbindung verwandelt.

* Pseudobutylalkohol (V, 232).

$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8,H^2O^2$.

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* 5, 587; *Krit. Zeitschr.* 6, 484; *Lieb. Kopp* 1863, 475. — *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 106; *Krit. Zeitschr.* 7, 385; *Lieb. Kopp* 1864, 496. — *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 17. — *Krit. Zeitschr.* 10, 361.

Die ausführliche Abhandlung Butlerow's (*Ann. Pharm.* 144, 1) konnte ich nur noch theilweis benutzen. Kr.

Trimethylcarbinol. — Ein tertiärer Alkohol $= 3C^2H^3,C^2O^2H$.

Vorkommen. Als Butlerow aus käuflichem Butylalkohol mittelst Chlorphosphor bereiteten Chlorbutylafer mit Wasser auf 100° erhitzte, entstand ausser anderen Producten Pseudobutylalkohol, aber die Herkunft des käuflichen Butylalkohols blieb zweifelhaft.

Bildung. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl und darauf folgende Behandlung des Productes mit Wasser, wobei jedoch auch Aceton (*Suppl.* 263) entstehen kann.

Tropft man in erkältetes Zinkmethyl, welches sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befindet, vorsichtig Chloracetyl, so bewirkt jeder Tropfen Zischen und Wärmeentwicklung und mischt sich mit dem Chloracetyl zur farblosen dünnen Flüssigkeit, deren Zersetzung mit Wasser Aceton erzeugt. Aber diese Flüssigkeit erstarrt nach einigen Stunden unter Freiwerden von Wärme zum Krystallbrei, welcher nunmehr sich mit Wasser in anderer Weise und zwar unter Bildung von Pseudobutylalkohol, Sumpfgas, Zinkoxydhydrat und Chlorzink zerlegt. Da die Krystalle die Elemente von 1 At. Chloracetyl und 4 At. Zinkmethyl halten, welche nach Butlerow in der nachfolgenden Weise gruppirt sind, so erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\left[\begin{matrix}C^8H^9\\C^2H^3,Zn^2\end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^3Zn^2Cl\Big] + 6HO = \begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\Big\} O^2 + 2C^2H^4 + 3ZnO,HO + ZnCl.$$

Krystalle. Pseudobutylalkohol.

In gleicher Weise vereinigt sich Zinkmethyl bei gewöhnlicher Temperatur und rascher beim Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd zu Krystallen, welche sich mit Wasser unter Freiwerden von Wärme zerlegen, wobei Kohlenoxyd und wahrscheinlich auch Sumpfgas entwickelt werden, Zinkoxydhydrat ausgeschieden wird und das Wasser Chlorzink, wenig essigsaures Zink und Pseudobutylalkohol aufnimmt. — Indem man die wässrige Lösung vom ausgeschiedenen Oel durch Filtriren befreit, sie destillirt, das unter 100° Uebergehende auffängt und mit kohlensaurem Kali sättigt, erhebt sich der Alkohol als Oel-

schicht, welche man über kohlensaurem Kali trocknet und rectificirt. Er hält so noch Wasser, welches er nicht an geschmolzenes kohlensaures Kali, aber beim Rectificiren über Natrium abgiebt. Auch kann er durch 3-tägiges Stehen mit geschmolzenem und wieder gepulverten Chlorcalcium in eine Verbindung übergeführt werden, welche im Wasserbade wasserfreien Pseudobutylalkohol übergehen lässt. S. die eingehend beschriebene Darstellungsweise (*Ann. Pharm.* 144,1).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, welche wenn sie völlig entwässert ist bei 20 bis 25° zu grossen breiten Blättern erstarrt, bei kleinem Wassergehalt auch bei niedriger Temperatur flüssig bleibt. Kocht bei 80 bis 81°5. Dampfdichte bei 120° = 2,43 (Rechn. = 2,56). Riecht wie Weingeist und nach Campher, schmeckt brennend gewürzhaft. Leichter als Wasser.

			Butlerow.		
			a.	b.	c.
8 C	48	64,86	62,29	63,00	64,19
10 H	10	13,51	12,76	13,37	13,14
2 O	16	21,63	24,95	23,63	22,67
$C^8H^{10}O^2$	74	100,00	100,00	100,00	100,00

a mit Chlorkohlenoxyd, b und c mit Chloracetyl bereitet, nur c wurde mit Natrium entwässert.

Zersetzungen. 1. Wird durch einstündiges Kochen mit einem Gemenge von 3 Th. *2-fach-chromsaurem Kali*, 1 Th. *Vitriolöl* und 2 bis 6 Th. Wasser oxydirt, wobei neben kleinen Mengen Kohlensäure, Butylengas, Aceton und Ameisensäure als Hauptproducte Essigsäure und Propionsäure auftreten. — 2. Bildet mit *Brom* eine bromhaltige Flüssigkeit, bei 100° ein schweres über 100° siedendes Oel von Chloroformgeruch. — 3. *Hydriodsäure* erzeugt Iodpseudobutylafer, *Zweifach-Iodphosphor* widrig riechende Producte. — 4. Zerlegt sich mit *Fünffachchlorphosphor* zu Chlorpseudobutylafer, Chlorphosphorsäure und Salzsäure. — 5. *Vitriolöl*, auch solches, welches mit seinem Maass Wasser verdünnt ist, erzeugt mit Butylen polymere Kohlenwasserstoffe; aus der ohne Trübung erfolgenden Lösung von Pseudobutylalkohol in einem Gemenge von 1 Maass Vitriolöl mit 2 Maass Wasser entweicht beim Erhitzen Pseudobutylen. — 5. *Chlorzink* scheidet beim Erwärmen eine Oelschicht, wohl von Kohlenwasserstoffen, ab. — 6. Bildet mit *Chloracetyl* Chlorpseudobutylafer und Essigpseudobutylester.

Löst sich in *Wasser* und wird durch kohlensaures Kali ausgeschieden. — Bildet mit *Natrium* unter Wasserstoffentwicklung eine feste Verbindung, aus welcher Wasser den Alkohol wiedererzeugt. Wird durch *Kalihydrat* nicht verändert und vereinigt sich nicht mit *zweifach-schwefligsauren Alkalien.*

Wird bei mehrtägiger Berührung mit geschmolzenem und wieder gepulvertem *Chlorcalcium* zur weissen teigigen Masse, welche

sich beim Erhitzen im Wasserbade unter Ausgabe von Pseudobutylalkohol zerlegt.

* Butylglycol (V, 232).

$C^8H^{10}O^4 = C^8H^8,H^2O^4$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 452; *Lieb. Kopp* 1859, 498.

Butylenalkohol.

Bildung. Der durch Erhitzen von Zweifach-Brombutylen mit essigsaurem Silberoxyd zu erhaltende Essigbutylenester liefert bei der Zerlegung mit Kalihydrat Butylglycol und essigsaures Salz.

Man stellt durch Erhitzen von 62 Gr. Zweifach-Brombutylen mit 100 Gr. essigsaurem Silberoxyd unter Zusatz von Eisessig Essigbutylenester dar, welchen man mit Aether auszieht, durch gebrochene Destillation reinigt und mit frisch geschmolzenem und zerriebenem Kalihydrat in Antheilen vermischt. Nachdem die beim Eintragen des Kalis eintretende lebhafte Reaction beendigt, erhitzt man im Oelbade auf 250°, wobei Butylglycol, bei ungenügendem Kali mit Essigbutylenester übergeht. Dasselbe wird einer nochmaligen Behandlung mit Kalihydrat unterworfen und durch Fractioniren von den unter 180° übergehenden Antheilen getrennt.

Farb- und geruchlose dicke Flüssigkeit von mildem Gewürzgeschmack. Spec. Gew. bei 0° = 1,048, Siedpunkt = 183 bis 184°, Dampfdichte = 3,188 (Rechn. = 3,116). Geht reichlich mit Wasserdämpfen über.

			Wurtz. Mittel.
8 C	48	53,33	53,14
10 H	10	11,11	11,32
4 O	32	35,56	35,54
$C^8H^{10}O^4$	90	100,00	100,00

Wird durch verdünnte *Salpetersäure* sehr lebhaft angegriffen, dabei Oxalsäure, bei verlangsamter Einwirkung der Salpetersäure auch Butylmilchsäure bildend. — *Hydriodsäure* reducirt Butylglycol zu Iodbutylafer (*N. Ann. Chim. Phys.* 63, 127), oder zu Hydriod-Butylen. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 185). — Wird schwierig durch erhitztes *Kalihydrat* unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Oxalsäure zersetzt. — Mischt sich mit *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Butyral (V, 232).

$C^8H^8O^2 = C^8H^8,O^2$.

Das von Chancel (V, 232, 1) erhaltene Butyral wird meist für verschieden von Guckelberger's Verbindung gehalten.

Das durch trockne Destillation von buttersaurem Kalk (neben vielen anderen Producten, s. *Suppl.* 787) entstehende Butyral vereinigt sich nicht mit Ammoniak (V, 234), aber mit 2-fach-schwefligsauren Alkalien. Limpricht (*Ann. Pharm.* 90, 111; 93, 241).

Butylaldehyd wird aus Butylalkohol durch Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Propylaldehyd erzeugt und siedet bei 70 bis 77°. Michaelson (*Compt. rend.* 59, 442; *Ann. Pharm.* 134, 68). Dasselbe Butylaldehyd von 73 bis 77° Siedpunkt, 0,8341 spec. Gew. bei 0°, 2,53 Dampfdichte (Rechn. = 2,49) wird gleichfalls neben Propylaldehyd bei der trocknen Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Kalk erhalten. Es löst sich weniger als Propylaldehyd in Wasser und wird an der Luft rasch zu Buttersäure. Michaelson (*Compt. rend.* 59, 388; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 123; *Ann. Pharm.* 133, 182).

Isobutylaldehyd wird durch Oxydation von Isobutylalkohol mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten, sammelt sich auf dem Destillate als Oel und vereinigt sich mit 2-fach-schwefligsaurem Natron zu kleinen Schuppen. Werden dieselben mit wässrigem kohlensauren Kali versetzt, so scheidet es sich als nach Valeral riechendes Oel ab, welches Silberoxyd reducirt und dabei Isobuttersäure bildet. Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 366).

Beim Erhitzen von Leucin mit Bleisuperoxyd werden, falls nicht zugleich eine Säure zugegen, Butyral und Ammoniak gebildet, welche sich in der Vorlage zu Butyral-Ammoniak vereinigen; nur zu Anfang tritt etwas Valeronitril auf. Liebig (*Ann. Pharm.* 70, 313).

Liebig's Butyral hielt 67,3 Proc. C, 11,4 H; Michaelson's (aus Butylalkohol) 65,56 Proc. C, 11,32 H (Rechn. V, 233).

Buttersäure (V, 234).

$$C^8H^8O^4 = C^8H^8,O^4.$$

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 220; vorl. Anz. *Ann. Pharm.* 135, 217; *Compt. rend.* 60, 853; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 209; *Lieb. Kopp* 1865, 304.

Markownikoff. *Ann. Pharm.* 138, 361.

Bulk. *Ann. Pharm.* 139, 66.

Aethylessigsäure. Gährungsbuttersäure.

Vorkommen. Zu 1. Neben anderen flüchtigen Säuren in der Milzflüssigkeit, Scherer (*Lieb. Kopp* 1851, 597); im Schweiss, Schottin (*Lieb. Kopp* 1852, 704). — Das Vorkommen in der Fleischflüssigkeit (des Rinds) bestätigt Bloxam (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 153; *Lieb. Kopp* 1857, 558). In dem über *Anthemis nobilis* destillirten Wasser neben Essigsäure und Baldriansäure. Wunder (*J. pr. Chem.* 64, 499; *Lieb. Kopp* 1855, 501). In den Früchten von *Gingko biloba*, neben anderen Säuren. Béchamp (*Compt. rend.* 58, 135; *Ann. Pharm.* 130, 364). Chevreul (*Compt. rend.* 53, 1225; *Lieb. Kopp* 1861, 454). — In der sauren Flüssigkeit, welche *Carabus niger, auratus* und andere Laufkäfer durch den After ausspritzen. Pelouze (*Compt. rend.* 43, 123; *Lieb. Kopp* 1856, 716).

Bildung. Zu 1. Bei der trocknen Destillation von bituminösem Sand, Engelbach (*Ann. Pharm.* 103,1), von Moostorf, Vohl (*Lieb. Kopp* 1859, 742), Sullivan (*Lieb. Kopp* 1858, 280).

Zu 2. Bei der Buttersäuregährung. Die Buttersäuregährung wird durch Infusorien bewirkt, welche bei Luftabschluss leben und durch Sauerstoff oder Luft getödtet werden. PASTEUR (*Compt. rend.* 52, 344; *Lieb. Kopp* 1861, 727). — Es werden bei der Buttersäuregährung des milchsauren Kalks Wasserstoff und Kohlensäure nicht nach constantem Verhältniss, und Wasserstoff nicht in einer der Gleichung: $C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 4CO^2 + 4H$ entsprechenden Menge, zuweilen durchaus nicht erzeugt, auch scheinen Alkohole und meist Butylalkohol dabei zu entstehen. PASTEUR (*Par. Soc. Bull.* 1862, 52).

Kreide bewirkt die Buttersäuregährung durch Gehalt an mikroskopischen Organismen (*Microzyma cretae*) und kann daher nicht durch kohlensauren Kalk ersetzt werden, auch verliert sie ihre Wirksamkeit durch Erhitzen auf 300°. BÉCHAMP (*J. Pharm. Chim.* (4) 4, 279).

Bei der Gährung des diabetischen Harns (V, 235) treten Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure auf. KLINGER (*Ann. Pharm.* 106, 18). NEUBAUER (*Ann. Pharm.* 97, 129) fand nur Essigsäure.

Buttersäure tritt, wohl meist neben anderen Säuren, auf: bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk, LIEBIG (V, 345 unten); von Getreidemehl mit kohlensaurem Kalk, H. SCHULZE (*N. Br. Arch.* 57, 272; *Lieb. Kopp* 1849, 336); neben viel Essigsäure bei der Gährung von Fucusarten, STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 77, 311; *Lieb. Kopp* 1851, 436); bei der Fäulniss von Erbsen und Linsen neben Propionsäure, BÖHME (*J. pr. Chem.* 41, 278; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 545); von Runkelrübenschlempe, FENEULLE (*N. J. Chim. méd.* 10, 323; *Lieb. Kopp* 1854, 441); von Hefe, A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 57, 162; *Lieb. Kopp* 1852, 436. — *J. pr. Chem.* 70, 65; *Lieb. Kopp* 1857, 402); O. HESSE (*J. pr. Chem.* 71, 471; *Lieb. Kopp* 1857, 403). Sie findet sich, wohl in Folge vorausgegangener Gährungs- oder Fäulnissprocesse, im verdorbenen Cider, in der Mistjauche, J. PIERRE (*Compt. rend.* 49, 386; *Lieb. Kopp* 1859, 364); in Wasser, welches die Abgänge einer Destillerie aufgenommen hatte, CHEVREUL (*Compt. rend.* 49, 303; *Lieb. Kopp* 1859, 364); in einem Züricher Brunnen aus der Nähe von Senkgruben, E. SCHWEIZER (*Lieb. Kopp* 1859, 363); in den Mineralquellen von Brückenau, SCHERER (*Ann. Pharm.* 99, 257); im Wiesauer Mineralmoor, v. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 119, 244).

Moorwasser im frischen Zustande fast frei von diesen Säuren, bildete beim Stehen Butter- und Capronsäure. KRAUT (*Ann. Pharm.* 103, 29).

Guano, menschliche Fäces, Excremente von mit Fleisch gefütterten Vögeln, Schlangenkoth, halten nach REBLING (*N. Br. Arch.* 92, 82; 93, 300; *Lieb. Kopp* 1857, 402) Buttersäure.

Zu 4. Kleine Mengen Buttersäure treten bei vielen Oxydationsprocessen auf. Bei der Zersetzung von Pflanzenfibrin mit Braunstein und Schwefelsäure, F. KELLER (*Ann. Pharm.* 72, 24); von Terpenthinöl, SCHNEIDER (VII, 236); von chinesischem Wachs, BUCKTON (VII, 2116); von Caprylalkohol, BOUIS (VI, 544), von Paraffin, HOFSTÄTTER (VII, 2139). — Beim Schmelzen von Aethal mit Kalihydrat nach SCHARLING (VII, 1264).

5. Als Spaltungs- oder Oxydationsproduct wird Buttersäure erhalten: Aus Brenzweinsäure (V, 595), wenn ihre 5-procentige

wässrige Lösung mit ihrem Uranoxydsalze dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Seekamp (*Ann. Pharm.* 133, 254). — Beim Schmelzen von Aethylcrotonsäure mit Kalihydrat, Frankland u. Duppa, (*Ann. Pharm.* 136, 8); in gleicher Weise aus Pyroterebinsäure (V, 816), Chautard (*N. J. Pharm.* 28, 192; *Lieb. Kopp* 1855, 652). — Beim Schmelzen von Leucin mit Kalihydrat entstehen anfangs Baldriansäure, Wasserstoff und Ammoniak, bei stärkerem Einwirken des Alkalis wird Buttersäure erzeugt. Liebig (*Ann. Pharm.* 70, 314). Bei der Oxydation von Baldriansäure mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung, neben Kohlensäure, Oxalsäure und anderen Säuren. Neubauer (*Ann. Pharm.* 106, 62). Eine besondere käufliche Baldriansäure lieferte beim Erhitzen mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Kohlensäure und Buttersäure, was gemeine Baldriansäure nicht thut. Auch durch gleiche Behandlung eines mit dem gewöhnlichen isomeren Mylalkohols, welcher sich in dem aus Reis und Getreide gewonnenen als Beimengung fand, wurde Buttersäure erhalten. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 166). Gerhard (*Ann. Pharm.* 122, 363) erhielt beim Erhitzen von Mylalkohol mit Chlorkalk Buttersäure. — Sie bildet sich aus Butylalkohol beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron auf 250°. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 137).

Bei Oxydation von Coniin (VI, 524,4) wird vielfach Buttersäure erhalten. — Sie bildet sich beim Schmelzen von Aphrodaescin, Rochleder (VII, 2031), von Gummigutt, Hlasiwetz u. Barth (*Ann. Pharm.* 138, 68), von Filixsäure (VII, 1063), Grabowski (*Wien. Acad. Ber.* (2) 55, 567; *Chem. Centr.* 1867, 469), mit Kalihydrat.

6. Crotonsäure wird durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff, welche in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser, oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erfolgt, in Buttersäure verwandelt. Bulk (*Ann. Pharm.* 139, 62). So auch Bromcrotonsäure mit Natriumamalgam, wobei vielleicht zuerst Crotonsäure entsteht. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 97). So auch Monobrombuttersäure, Bibrombuttersäure, Schneider, und Citrabibrombuttersäure. Cahours.

7. Der neben anderen Producten (*Suppl.* 517) beim Einwirken von Iodvinafer auf zuvor mit Natrium behandelten Essigvinester entstehende Aethylessigvinester und die bei seiner Zerlegung mit weingeistigem Kali erhaltene Aethylessigsäure sind einerlei mit Buttervinester und Buttersäure, Frankland u. Duppa (*Krit. Zeitschr.* 9, 120). Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 8, 633). S. auch Geuther (*N. Br. Arch.* 129, 37), welcher die Einerleiheit bestreitet.

Zur Darstellung von Buttersäure benutzt Bertram (*Pharm. Zeitschr.* 1853, 43; *Lieb. Kopp* 1853, 439) die bei Darst. von milchsaurem Eisenoxydul nach V, 867,4 bleibende Mutterlauge, welche er mit überschüssigem Kalk vermischt weiter gähren lässt.

Eigenschaften. Siedpunkt: 163° Pierre (*Lieb. Kopp* 1851, 49), 164° Favre u. Silbermann (*Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 90), 156° Delffs (*Lieb. Kopp* 1854, 26). Diesen Siedpunkt, mit Kopp's Beobachtung (157°, V, 240) nahezu übereinstimmend, scheint auch Markownikoff für den richtigen

zu halten, er fand in der durch Gährung von Zucker gewonnenen Säure höhere Homologe, welche über 156° mit übergehen. — Aethylessigsäure siedet bei 161°. Frankland u. Duppa. — Spec. Gew. 0,9817 bei 0° Pierre, 0,973 bei 7° Delffs, 0,9673 bei 15°, vergl. mit Wasser von + 4°. Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52; *Lieb. Kopp* 1860, 7). Verwandelt sich im verschlossenen Raum, welchen sie zu ¼ erfüllt, bei 220° völlig in Dampf. Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 127; *Lieb. Kopp* 1851, 439).

Sowohl die Gährungsbuttersäure wie die aus Crotonsäure zeigen 165° Siedpunkt, 0,985 spec. Gew. bei 13°5, erstarren bei — 14° und schmelzen bei — 12°. Beide sind optisch inactiv. Bulk.

Aethylessigsäure hält 54,37 Proc. C, 9,25 H, 36,38 O. Frankland u. Duppa (Rechn. V, 240).

Zersetzungen. 1. Bei der *Electrolyse* werden Pseudopropylalkohol oder eine isomere Verbindung und Aceton erhalten. Engelbach (*Krit. Zeitschr.* 7,653). Die Säure leitet den electrischen Strom sehr schwach. Brester. — 2. Wird durch *Ozon* nicht angegriffen, ausser bei Gegenwart freien Alkalis, dann aber zu Kohlensäure mit etwas Ameisensäure oxydirt. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 125, 215). — 3. Der Dampf über *schwach rothglühendes* Eisen geleitet erzeugt Vine- und Propylengas. Berthelot (*Chim. organ.* 1, 76).

Bei der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk für sich, mit ameisensaurem oder essigsaurem Kalk werden ausser Butyral und Butyron (V, 241) noch andere Producte erhalten.

a. Das bei der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk erzeugte Product vereinigt sich nicht mit Ammoniak (*Ann. Pharm.* 90, 111), aber mit 2-fach-schwefligsauren Alkalien (*Ann. Pharm.* 93, 241) wegen Gehalt an Butyral und Butyron. Es bleibt unverbunden ein gelbes Oel, aus welchem durch gebrochene Destillation Methylbutyron und Butylbutyron geschieden werden können. Limpricht (*Ann. Pharm.* 108, 183).

b. Friedel (*Compt. rend.* 47, 552; *Ann. Pharm.* 108, 125) erhielt wenig Butyral von 95° Siedpunkt, Methylbutyryl von 111°, mehr Aethylbutyryl von 128° und Butyron von 145° Siedpunkt. (Also scheint Friedel besonders die niedrigen, Limpricht die höher siedenden Producte untersucht zu haben. Kr.)

c. Bei der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk oder Baryt mit ihrem Gewicht von Natronkalk oder metallischem Eisen werden Sumpfgas und Aethylwasserstoff erhalten, sowie die mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoffe: Vinegas, Propylen, Butylen, Amylen und solche, deren Bromverbindungen höheren Siedpunkt zeigen; Butylen und Amylen treten reichlicher bei der trocknen Destillation der buttersauren Salze für sich auf. Berthelot (*Chim. organ.* 1, 76).

d. Ein Gemenge von buttersaurem mit *ameisensaurem Kalk* entwickelt bei der trocknen Destillation viel Gase und lässt neben freier Säure Propionaldehyd, Butylaldehyd, mit wenig einer zwischen 48 und 53° siedenden Flüssigkeit und viel über 90° siedenden Producten übergehen. Michaelson (*Compt. rend.* 59, 388; *Ann. Pharm.* 133, 183). — e. Aus buttersaurem mit essigsaurem Kalk wird reichlicher Methylbutyryl erhalten. Friedel. S. auch Butteressigsäure (*Suppl.* 586).

4. Durch 24-stündiges Kochen mit 2 Maass *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. wird Bernsteinsäure erzeugt. Dessaignes (*Compt. rend.* 30, 50; *Ann. Pharm.* 74, 361). Claus (*Ann. Pharm.* 141,73) erhielt durch mehrtägiges Kochen mit conc. Salpetersäure nur Spuren eines verpuffenden festen Körpers, keine Bernsteinsäure. — Uebermangansaures Kali erzeugt aus buttersaurem Kalk bei Siedhitze Bernsteinsäure und Buttersäure. Phipson (*Chem. Soc. J.* 15,141; *Lieb. Kopp* 1862, 247). — 5. *Fünffach-Schwefelphosphor* bildet Thiobutyrylsäure. Ulrich. — 5 a. Erhitzen mit conc. wässriger *Hydriodsäure* von 1,9 spec. Gew. auf 275° erzeugt Butylwasserstoff und etwas Wasserstoff, keine anderen Gase. Berthelot (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 62).

6 (Zu 3). Wasserfreies *Brom* mischt sich bei Mittelwärme mit Buttersäure ohne weitere Wirkung, die erst in der Wärme eintritt, je nachdem 2 oder 4 At. Brom zugegen, wird Mono- oder Bibrombuttersäure erzeugt. Schneider. Die Einwirkung erfolgt schon bei 100°, Naumann, sie erfolgt meist momentan bei 144 bis 147°, so dass leicht Explosion eintritt, auch entsteht dabei ein Oel von durchdringendem Senfgeruch. v. Gorup u. Klincksieck. — Bei 210° erzeugt Brom aus Buttersäure eine schwarze Masse, welche Bernsteinsäure hält. Friedel u. Machuca. — *Chlor* erzeugt im Sonnenlichte bei Mittelwärme und rascher bei 100° vorzüglich Bichlorbuttersäure, bei erschöpfender Einwirkung und starker Hitze wird endlich Anderthalb-Chlorkohlenstoff erhalten. Naumann (*Ann. Pharm.* 119, 120). Friedel u. Machuca (*Compt. rend.* 52, 1027) erhielten bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in kochende Buttersäure nur wenig Product von 210 bis 220° Siedpunkt mit 21,4 Proc. Chlor (Rechn. für Monochlorbuttersäure = 29,5 Proc. Cl), die meiste Buttersäure blieb unverändert.

7. *Chloriod* erzeugt mit buttersauren Salzen buttersaures Iod, bei Ueberschuss von Chloriod Chlorpropylafer, Schützenberger (*Compt. rend.* 52,135, *Ann. Pharm.* 120, 116). S. auch *Suppl.* 575. — 8. *Iodphosphor* bildet beim Destilliren mit buttersaurem Kali Iodbutyryl. Cahours. — 9. *Dreifach-Bromphosphor* wirkt erst bei 90 bis 100° und bildet Brombutyryl. Béchamp. — Erhitzt man Buttersäure mit 15 Th. *Fünffach-Bromphosphor* 200 Stunden auf 100°, so geht beim Destilliren des Röhreninhalts zwischen 185 und 190° *Tribrombutyryl* = $C^8Br^3H^7$ über, welche Verbindung sich mit Wasser oder Kalilauge in Buttersäure und Hydrobrom zerlegt und beim Erhitzen mit hydrothioniger Säure (HS^5) und Kupfer auf 275° etwas Butylwasserstoff bildet. Berthelot (*Chim. organ.* 1, 79). — 10. Das durch Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf rauchende Schwefelsäure zu erhaltende *Schwefeloxychlorür*, S^2HO^6Cl, bildet beim Erhitzen mit Buttersäure zuletzt auf 140° unter heftiger Reaction eine Masse, welche mit Wasser zersetzt, dann in Baryt- und Bleisalz verwandelt bisulfopropiolsaures Blei (*Suppl.* 588) liefert. Baumstark (*Ann. Pharm.* 140,83).

11. Mit *Glycerin* bildet Buttersäure unter Austritt von Wasser Mono-, Bi- und Tributyrin. Vergl. VII, 1275. Vermittelt man die Ver-

einigung durch Einleiten von Salzsäuregas bei 100°, durch Erwärmen mit Vitriolöl, Phosphorsäure oder Weinsteinsäure, so hält das Glycerid meist auch von diesen Säuren. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 261). So liefert Erhitzen von Glycerin mit Buttersäure und Schwefelsäure ein Gemenge von Tributyrin und *Bibutyrosulfurin*, $C^{22}H^{19}SO^{12} = C^6H^8O^6 + 2C^8H^8O^4 + SO^4H - 6HO$. Berthelot u. de Luca (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 465). Die folg. Beobachtungen machen die Existenz einer sauren Verbindung von Glycerin mit Buttersäure wahrscheinlich: Neutralisirt man das durch Erhitzen von Glycerin und Buttersäure erhaltene Product möglichst genau mit kohlensaurem Kali, so theilt sich die Flüssigkeit häufig in zwei Schichten, deren obere mit wenig Aether mischbar ist. Wird sie hierauf abgegossen und mit viel Aether versetzt, so bilden sich eine obere ätherische Schicht, neutrales Butyrin haltend, und eine untere wässrige, welche nachdem ihr durch sehr oft wiederholtes Behandeln mit Aether alles Butyrin entzogen ist, bei der Zerlegung mit weingeistiger Salzsäure Glycerin, Buttervinester und Chlorkalium liefert. Aehnliche Verhältnisse werden bei Darstellung anderer Glyceride beobachtet. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 271). — Ueber eine aus Buttersäure und Methylenitan entstehende Verb. s. Butlerow (*Ann. Pharm.* 120, 297).

Buttersäure mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Wasser*. Markownikoff. Gegen Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 7, 652).

Buttersaurer Kalk. — Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen fast alles Salz in glänzenden Blättchen aus, nicht in durchsichtigen Säulen, wie Pelouze u. Gélis angeben. Die bei freiwilligem Verdunsten erscheinenden durchsichtigen dünnen rechtwinklichen Blättchen sind krystallwasserfrei, den ersteren bei mikroskopischer Betrachtung ähnlich. Markownikoff.

Buttersaure Yttererde. — Aus der Lösung von feuchter Yttererde in Buttersäure werden durchscheinende Blätter erhalten, welche an der Luft matt werden. — Schmilzt bei 140° zum Harz. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist. — Vereinigt sich mit 1 At. Buttersäure zum sauren Salz, welches sich in Weingeist und Aether löst und durch Wasser als schweres Oel gefällt wird. Popp (*Ann. Pharm.* 131, 200).

	Lufttrocken.		Popp.
$C^8H^7O^3$	79	56,79	56,89
YO	42	30,21	30,17
2 HO	18	13,00	12,94
$C^8H^7YO^4 + 2Aq$	139	100,00	100,00

Buttersaures Zinkoxyd. — Das krystallisirte (gewässerte?) Salz schmilzt bei 100°, das wasserfreie bei 140°. Larocque (*N. J. Pharm.* 12, 67; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 555).

Buttersaures Bleioxyd. — *Einfach* (V, 244). Die heisse Lösung von Bleioxydhydrat in der wässrigen Säure scheidet beim Erkalten keine Krystalle, sondern indem sie sich trübt zähe Oeltropfen aus, welche lange so bleiben, Markownikoff, aber allmählich krystallisch erstarren. Bulk.

Buttersaures Kupferoxyd (V, 245). — Ein- und eingliedrige Krystalle, vorherrschend eine Säule mit Winkeln von 72°28′ und 107°32′. SCHABUS (*Bestimmungen* 16; *Lieb. Kopp* 1854, 441). v. ALTH (*Ann. Pharm.* 91, 176).

	Krystalle.		v. ALTH.
$C^8H^7O^3$	79	61,72	
CuO	40	31,25	31,03
HO	9	7,03	7,20
$C^8H^7CuO^4 + Aq$	128	100,00	

Also gegen CHEVREUL (V, 245), welcher 2 At. Wasser annahm.

Butter-arsenigsaures Kupferoxyd. — Durch Zusammenbringen von heiss gesättigter wässriger arseniger Säure mit wässriger Buttersäure, welche zuvor mit kohlensaurem Kupferoxyd gesättigt wurde, entsteht ein gelbgrüner amorpher Niederschlag, welcher beim Stehen krystallisch und lebhaft grün, dem Schweinfurtergrün ähnlich wird. WÖHLER (u. SPRINGMANN) (*Ann. Pharm.* 94, 44).

			SPRINGMANN.
3 CuO	119,1	30,06	30,5
2 AsO^3	198	49,98	50,1
$C^8H^7O^3$	79	19,96	19,4
$2(CuO,AsO^3),C^8H^7CuO^4$	396,1	100,00	100,0

Buttersaures Quecksilberoxydul. — Das gefällte Salz löst sich leicht in kochendem Wasser und wird dabei nur schwach grau. MARKOWNIKOFF.

Buttersaures Silberoxyd. — Wird nicht in Schuppen (V, 245), sondern in mikroskopischen feinen kurzen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in Dendriten erhalten. MARKOWNIKOFF. Das durch Kochen von Aethylessigsäure mit kohlensaurem Silberoxyd erhaltene Salz bildet zweigförmige zu Kugeln verwachsene Nadeln von schwachem Geruch nach ranziger Butter. FRANKLAND u. DUPPA.

	Im Vacuum.		FRANKLAND u. DUPPA.
8 C	48	24,61	24,53
7 H	7	3,59	3,61
Ag	108	55,38	55,44
4 O	32	16,42	16,42
$C^8H^7AgO^4$	195	100,00	100,00

Buttersaures Stannmethyloxyd. — Dem ameisensauren Salze (*Suppl.* 137) durchaus gleichend. CAHOURS.

			CAHOURS.
10 C	60	37,27	37,08
10 H	10	6,21	6,35
4 O	32	19,87	
Sn	59	36,65	
$C^2H^5SnO,C^8H^7O^3$	161	100,00	

Auch mit Stannsesquimethyloxyd (*Suppl.* 139) und Stannäthyloxyd (*Suppl.* 487) bildet Buttersäure krystallisirbare Salze. Ueber buttersaures Stannsesquiäthyloxyd s. *Suppl.* 499.

* Isobuttersäure (V, 245).

$C^8H^8O^4 = C^8H^8,O^4$.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 8, 107 und 9, 485; vollständiger: *Ann. Pharm.* 138, 361. — *Krit. Zeitschr.* 9, 501.
Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 377.

Bildung. 1. Beim Zerlegen von Cyanisopropylafer mit Kalilauge. Markownikoff. So erhielt schon Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 7, 651) Isobuttersäure, welche Er ohne sie weiter zu untersuchen in den Vinester überführte. — 2. Bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung von Natrium und Iodformafer auf Essigvinester wird ausser Meth- und Bimethacetonkohlenvinester (*Suppl.* 517) der Vinester von Fr. u. Duppa's *Bimethylessigsäure* erhalten, dessen Zerlegung mit Kalilauge und Destillation des Kalisalzes mit Schwefelsäure die freie Säure liefert. Diese Bimethylessigsäure ist einerlei mit Isobuttersäure. Frankland u. Duppa.

3. Bei der Oxydation von Isobutylalkohol. Erhitzt man diesen Alkohol mit 2-fach-chromsaurem Kali, welches in der aequivalenten Menge von mit 10 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst ist, so gehen in Wasser gelöste Isobuttersäure und ein aufschwimmendes Gemenge von Isobutylaldehyd und Isobutterisobutylester über, aus welchen man durch Behandeln des Aldehyds mit Silberoxyd und durch Zerlegen des Esters mit Kalilauge noch Isobuttersäure gewinnt. Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 10, 367).

Darstellung. Man erhitzt Iodisopropylafer mit mehr als der aequivalenten Menge Cyankaliums und 2 Maass Weingeist 6 bis 8 Stunden auf 100°, wo sich die Flüssigkeit bräunt, Iodkalium abscheidet und beim Oeffnen des Rohres Propylen entweichen lässt. Man scheidet durch gebrochene Destillation den unter 65° übergehenden Antheil, welcher Blausäure, Iodisopropylafer, Weingeist, etwas Cyanisopropylafer und Aethylisopropyläther hält, destillirt den über 65° übergegangenen Theil mit überschüssigem Aetzkali zur Beseitigung des beigemengten Iodisopropylafers, und zerlegt ihn durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalihydrat im Rohr bei 100°. Die stark ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, vom kohlensauren Kali abfiltrirt, zur Entfernung des Weingeists wiederholt mit Wasser verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wo sich die Isobuttersäure als aufschwimmende Oelschicht abscheidet. Sie ist durch Schütteln mit Quecksilber vom anhängenden Iod und durch gebrochene Destillation von Wasser zu befreien, wobei man durch Sättigen des zuerst übergehenden wässrigen Destillats mit wasserfreiem Glaubersalz noch eine Oelschicht gewinnt, aus welcher sich wasserfreie Säure scheiden lässt. — Oder man verwandelt, da das Iodquecksilber nur schwierig zu entfernen ist, das Kalisalz durch Destilliren mit Weingeist und Vitriolöl in Isobuttervinester, reinigt denselben durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von Iod und Blausäure, zerlegt ihn mit Alkalien und scheidet die Säure durch Schwefelsäure ab. Markownikoff.

Eigenschaften. Farbloses leicht bewegliches Oel, wie Buttersäure, doch angenehmer riechend, welcher Geruch weniger lange anhaftet. Corrig. Siedpunkt 153°5 bis 154°5; spec. Gew. = 0,9508 bei 0°, = 0,9208 bei 50°, 0,8965 bei 100°, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Markownikoff.

			Markownikoff. Mittel.
8 C	48	54,54	54,39
8 H	8	9,09	9,28
4 O	32	36,36	36,33
$C^8H^8O^4$	88	100,00	100,00

Löst sich bei Mittelwärme in etwa 3 Th., reichlicher in heissem *Wasser*, sich beim Erkalten wieder abscheidend. Aus der wässrigen Lösung scheidet wasserfreies Glaubersalz eine Oelschicht. Die sehr verdünnte Säure lässt beim Destilliren anfangs concentrirtere, zuletzt Wasser übergehen: umgekehrt wird beim Destilliren der conc. Säure zuletzt wasserfreie erhalten. Markownikoff.

Die *isobuttersauren Salze* lösen sich in Wasser und meist auch in Weingeist. — Das *Kalisalz* ist eine zerfliessliche blumenkohlartige Masse, sehr leicht in Weingeist löslich; das *Natronsalz* ist krystallisch. Markownikoff.

Barytsalz. — Kleine Säulen, welche aus der concentrirten Lösung neben Vitriolöl anschiessen; oder durch Abkühlen der heiss gesättigten Lösung erhalten: triklinometrische leicht verwitternde Säulen. Löst sich leicht in Wasser und in Weingeist. Markownikoff.

			Markownikoff.	
$C^8H^7O^4$	87	55,95		
Ba	68,5	44,05	43,30	43,48
$C^8H^7BaO^4$	155,5	100,00		

Kalksalz. — Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in luftbeständigen 4-seitigen monoklinometrischen Säulen, bei langsamem Erkalten nicht ganz gesättigter Lösung in leicht verwitternden langen Nadeln, welche 28,21 Proc. Wasser (5 At. = 29,60 Proc. HO) halten; die kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zum Brei von mikroskopischen durchsichtigen Nadeln. Markownikoff.

Isobuttersaure Magnesia. — Aus der conc. weingeistigen Lösung werden weisse glänzende Blättchen erhalten, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Verliert beim Einengen und Trocknen einen Theil der Säure. Markownikoff.

			Markownikoff.
$C^8H^7O^4$	87	87,88	
Mg	12	12,12	12,29
$C^8H^7MgO^4$	99	100,00	

Bleioxydsalz. — Scheidet sich aus dem mit heiss gesättigtem Bleizucker vermischten Kalisalz beim Erkalten in Säulen. Durch Auflösen von Bleioxydhydrat in kochender wässriger Isobuttersäure werden schöne rhombische Tafeln erhalten, frei von Krystallwasser. Sie lösen sich bei 16° in 11 Th. Wasser und schmelzen in kochendem Wasser zum Oel. Markownikoff.

Kupferoxydsalz. — Blaugrüner Niederschlag, durch Fällung zu erhalten. Löst sich in Weingeist, in dunkelgrünen Säulen krystallisirend. Markownikoff.

Quecksilberoxydulsalz. — Wird durch Eingiessen eines löslichen isobuttersauren Salzes in salpetersaures Quecksilberoxydul als weisser krystallischer Niederschlag erhalten, welcher beim Schütteln grau wird, sich beim Kochen mit Wasser schwärzt, theilweis löst und aus dem Filtrat weisse Nadeln anschiessen lässt, welche beim Waschen mit Wasser zu gelbem basischen Salz werden. Markownikoff.

Quecksilberoxydsalz. — Aus der Lösung von feuchtem Quecksilberoxyd in heisser wässriger Säure scheidet sich beim Einengen im Wasserbade ein rothgelbes krystallisches Gemenge von basischem Oxyd- und Oxydulsalz; bei weiterem Verdunsten neben Vitriolöl werden aus Nadeln bestehende Kugeln und ein weisses pulvriges basisches Salz erhalten. Markownikoff.

Silbersalz. — Aus conc. salpetersaurem Silberoxyd fällt isobuttersaures Kali weissen krystallischen Niederschlag, welcher sich wenig in kaltem Wasser löst und daraus in kleinen Säulen anschiesst; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren schöne glänzende Blättchen, bei mikroskopischer Betrachtung als flache rechtwinkliche Tafeln erscheinend. Markownikoff. Das durch Behandeln von Bimethylessigsäure mit kohlensaurem Silberoxyd zu erhaltende Salz krystallisirt. Frankland u. Duppa.

	Krystalle.		Frankland u. Duppa. Mittel.	Markownikoff. Mittel.
8 C	48	24,61	24,27	
7 H	7	3,59	3,63	
Ag	108	55,38	55,52	55,93
4 O	32	16,42	16,58	
$C^8H^7AgO^4$	195	100,00	100,00	

* Butylmilchsäure (V, 246).

$C^8H^8O^6 = C^8H^8,O^6$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 460; vorl. Anz. *Compt. rend.* 46, 1232; *Ann. Pharm.* 107, 197; *Lieb. Kopp* 1858, 255.

Bildung. Durch Oxydation von Amylglycol mit Salpetersäure. Bei Oxydation von Butylglycol wird eine Säure gebildet, deren krystallirbares Zinksalz bei 100° 34,4 Proc. C, 6,1 H hält, vielleicht ebenfalls Butylmilchsäure.

Man erwärmt 14 Gr. Amylglycol mit 30 Gr. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 42 Gr. Wasser, verdunstet im Vacuum neben Kalk und erhält durch Neutralisiren des Rückstandes mit Barytwasser butylmilchsauren Baryt. Wurtz.

Die (von Wurtz nicht beschriebene) Säure bildet deutliche, an feuchter Luft haltbare Krystalle. Friedel u. Machuca (*Ann. Pharm.* 120, 279).

Butylmilchsaurer Baryt. — Amorphes, in Wasser nach jedem Verhältniss lösliches Salz. Wird aus der Lösung in schwachem Weingeist durch Aether gefällt, löst sich nicht in absolutem Weingeist. WURTZ.

	Bei 120°.		WURTZ.
8 C	48	27,98	28,33
7 H	7	4,08	3,86
Ba	68,5	39,96	40,00
6 O	48	27,98	27,81
$C^8H^7BaO^6$	171,5	100,00	100,00

Butylmilchsaurer Kalk. — $C^8H^7CaO^6$. Erscheint bei freiwilligem Verdunsten in Warzen, welche bei 120° 16 Proc. Calcium halten (Rechn. = 16,2 Proc. Ca), sich sehr leicht in Wasser, auch in absolutem Weingeist, nicht aber in Aether lösen. WURTZ.

Butylmilchsaures Zinkoxyd. — Glänzende luftbeständige Blättchen, welche bei 100° 11,9 Proc. = 2 At. Wasser verlieren (Rechn. = 11,7 Proc. HO). Löst sich in 160 Th. Wasser von 15°, kaum in Weingeist. WURTZ.

	Getrocknet.		WURTZ. Mittel.
8 C	48	35,43	35,56
7 H	7	5,16	5,31
Zn	32,6	23,98	
6 O	48	35,43	
$C^8H^7ZnO^6$	135,6	100,00	

* Oxybuttersäure (V, 246).

$C^8H^8O^6 = C^8H^8,O^6$.

NAUMANN. *Ann. Pharm.* 119, 115.
FRIEDEL u. MACHUCA. *Compt. rend.* 52, 1027; *Ann. Pharm.* 120, 279.

Bildung. Beim Behandeln von Monobrombuttersäure mit wässrigen Alkalien, NAUMANN, mit Silberoxyd. FRIEDEL u. MACHUCA.

Darstellung. Man befreit das durch Erhitzen von 2 At. Brom mit Buttersäure erhaltene Gemenge von Hydrobrom- und Monobrombuttersäure durch Erwärmen vom meisten Hydrobrom, übersättigt stark mit Natronlauge, dampft ein, säuert den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether. Die beim Verdunsten des Aethers bleibende Oxybuttersäure ist durch Umwandlung in das Zinksalz und Zerlegen desselben mit Hydrothion zu reinigen. NAUMANN. FRIEDEL u. MACHUCA behandeln Monobrombuttersäure mit Silberoxyd und Wasser, entfernen gelöstes Silber durch Hydrothion und verwandeln ebenfalls in Zinksalz.

Eigenschaften. Schwach gelber Syrup, welcher neben Vitriolöl langsam zu strahligen Rosetten gesteht. NAUMANN. FRIEDEL u. MACHUCA. Verdampft bei vorsichtigem Erhitzen vollständig und liefert ein krystallisches Sublimat, welches sich erst langsam in Wasser löst, also wohl ein Anhydrid oder eine dem Lactid entsprechende Verbindung. NAUMANN.

Nach Naumann mit Butylmilchsäure (*Suppl.* 793) einerlei, während Friedel u. Machuca beider Säuren Verschiedenheit betonen.

Die Säure ist an feuchter Luft sehr zerfliesslich. — Das *Zinkoxydsalz* bildet weisse Blättchen, welche sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaum in Weingeist, nicht in Aether lösen und bei 120° 11,75 Proc. = 2 At. Wasser verlieren (Rechn. = 11,72 Proc. HO). Naumann. Es bildet harte strahlige Warzen, verschieden von den perlglänzenden Blättern und Schuppen des butylmilchsauren Zinks, auch leichter als dieses in Wasser löslich. Friedel u. Machuca.

	Getrocknet.		Naumann.	Friedel u. Machuca.
8 C	48	35,40	35,10	34,7 bis 35,5
7 H	7	5,16	5,34	5,1 „ 5,2
Zn	32,6	24,04	23,99	23,8
6 O	48	35,40	35,57	
$C^8H^7ZnO^6$	135,6	100,00	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Bimethoxalsäure oder Isooxybuttersäure (V, 246).

$C^8H^8O^6 = C^8H^8,O^6$.

Frankland u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 13, 140; *Ann. Pharm.* 133, 80; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 361; *Lieb. Kopp* 1864, 372. — *Ann. Pharm.* 135, 25; 136, 12; 142, 41.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 9, 502; 10, 434.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Zinkmethyl auf Oxalformester. Frankland u. Duppa. (Vergl. Biäthoxalvinester). — 2. Die durch Kochen von Isobrombuttersäure mit Barytwasser entstehende Isooxybuttersäure ist einerlei mit Bimethoxalsäure. Markownikoff. — 3. Städeler's Acetonsäure (*Suppl.* 272) ist mit diesen Säuren einerlei. Markownikoff. Frankland u. Duppa.

Man erhitzt am Rückflusskühler bei Luftabschluss allmählich auf 70 bis 100° ein Gemenge von 2 At. Iodformafer mit 1 At. Oxalformester und überschüssigen amalgamirten Zinkgranalien, wo das Gemenge im Laufe von 24 Stunden zum gelben Gummi wird, oder besser: man lässt das Gemenge längere Zeit in der Kälte stehen, wo statt des Gummis ein krystallisches Product erhalten wird, und vermischt in beiden Fällen mit Wasser. Es bilden sich Holzgeist, durch Destilliren mit Wasser abzuscheiden, und ein Brei, welcher Iodzink, oxalsaures und bimethoxalsaures Zinkoxyd hält, und welchen man anhaltend mit überschüssigem Barythydrat kocht. Das Filtrat wird durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt, durch auf einander folgendes Behandeln mit Silberoxyd und Kohlensäure vom Iodzink befreit und zur Krystallisation befördert, wo bimethoxalsaurer Baryt anschiesst. Man zerlegt das conc. wässrige Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure, entzieht die Säure durch Schütteln mit Aether und lässt den Aether freiwillig verdunsten. Frankland u. Duppa.

Eigenschaften. Weisse, der Oxalsäure ähnliche Säulen, welche bei 75°7 schmelzen, bei etwa 212° kochen, aber schon bei Mittelwärme und leicht bei 50° sublimiren. Reagirt stark sauer. Frankland u. Duppa. Isooxybuttersäure und Acetonsäure krystallisiren gleichfalls

in langen bei 50° sublimirbaren Nadeln von demselben Schmelzpunkt (Gefunden für Acetons. 79°, für Isooxybutters. 80°, Erstarrungspunkt 76°). Markownikoff.

Isomer mit Aethyloglycolsäure, Methylomilchsäure, im Ganzen mit 7 anderen Säuren, deren Structur Frankland u. Duppa (*Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 494) erörtern. — Verhält sich zu Isobuttersäure (*Suppl.* 791), wie Glycolsäure zu Essigsäure.

Das *Barytsalz*, $C^8H^7BaO^6$, bildet glänzende Nadeln vom Geruch frischer Butter. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist. — Das *Silberoxydsalz*, $C^8H^7AgO^6$, wird aus der Säure und Silberoxyd in perlglänzenden Blättchen erhalten. — Der *Bimethoxalvinester* bildet mit Dreifach-Chlorphosphor Methacrylvinester, Salzsäure und phosphorige Säure. Frankland u. Duppa.

* Butylmercaptan (V, 246).

$C^8H^{10}S^2 = C^8H^8,H^2S^2$.

Ed. Humann. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 337; *Ann. Pharm.* 95, 256; *Lieb. Kopp* 1855, 613.

Wird durch Destilliren von conc. (wässrigem) butylschwefelsaurem Kali mit Hydrothion-Schwefelkalium als leichtes Oel erhalten. — Farblos und dünnflüssig, riecht widrig. Spec. Gew. = 0,848 bei 11°5, Siedpunkt 88°, Dampfdichte = 3,10 (Rechn. = 3,11).

			Humann. Mittel.
8 C	48	53,33	53,34
10 H	10	11,11	11,51
2 S	32	35,56	
$C^8H^{10}S^2$	90	100,00	

Leicht entzündlich, *brennt* mit leuchtender blauer Flamme. — Wird durch *Salpetersäure* heftig angegriffen.

Löst sich wenig in *Wasser*. Löst *Schwefel* und *Iod*. — Bildet beim Erwärmen mit *Kalium* unter Freiwerden von Wasserstoff eine weisse körnige, in Weingeist lösliche Masse, wohl Butylmercaptum-Kalium, $C^8H^9KS^2$. — Seine weingeistige Lösung fällt aus *Bleizucker* gelbes krystallisches Butylmercaptum-Blei, $C^8H^9PbS^2$, aus *essigsaurem Kupferoxyd* und aus *Dreifach-Chlorgold* weisse Niederschläge.

Butylmercaptum-Quecksilber. — Bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung beim Vermischen von Butylmercaptan mit trocknem oder mit Weingeist übergossenem Quecksilberoxyd und krystallisirt aus der Lösung in kochendem Weingeist in leichtschmelzbaren perlglänzenden weissen Blättchen.

			Humann.
8 C	48	25,39	25,78
9 H	9	4,76	5,01
Hg	100	52,91	52,55
2 S	32	16,94	
$C^8H^9HgS^2$	189	100,00	

Butylmercaptan mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Thiobutyrylsäure (V, 246).

$C^8H^8S^2O^2 = C^8H^8,S^2O^2$.

Ulrich. *Ann. Pharm.* 109, 272; *Répert. chim. pure* 1, 379; *Lieb. Kopp* 1859, 355.

Schwefelbuttersäure. Durch Erhitzen von Buttersäure mit Fünffach-Schwefelphosphor wie Thiacetsäure (*Suppl.* 187) zu erhalten; wird durch gebrochene Destillation von Buttersäure und gelöstem Schwefel getrennt.

Widrig riechendes Oel von etwa 130° Siedpunkt, welches sich wenig in Wasser löst, Schwefel zur gelben Flüssigkeit auflöst und sich mit Weingeist mischt. — Das durch Bleizucker fällbare Bleisalz scheidet sich aus der Lösung in Weingeist oder viel heissem Wasser beim Erkalten in farblosen Krystallen mit 50,0 Proc. Blei (Rechn. für $C^8H^7PbS^2O^4$ = 50,14 Proc. Pb); es schwärzt sich leicht durch Bildung von Schwefelblei.

			Ulrich.
8 C	48	46,16	46,04
8 H	8	7,69	8,37
2 S	32	30,77	30,12
2 O	16	15,38	15,47
$C^8H^8S^2O^2$	104	100,00	100,00

* Schwefelbutylester (V, 246).

$C^8H^{10}S^2O^8 = 2C^4H^5O,S^2O^6$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 159.

Bildet sich beim Uebergiessen von schwefelsaurem Silberoxyd mit Iodbutylafer, aber wird durch die dabei freiwerdende Wärme unter Bildung von schwefliger Säure weiter zersetzt. Erkältet man während der Bildung, so erfolgt die Zersetzung etwas später, wobei ausser Schwefligsäuregas ein zäher gefärbter Kohlenwasserstoff und eine gepaarte Säure erzeugt werden.

* Butylschwefelsäure (V, 246).

$C^8H^{10}S^2O^8 = C^8H^{10}O^2,2SO^3$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 161.

Bildet sich beim Einwirken von Vitriolöl auf Butylalkohol. Man mischt beide Flüssigkeiten zu gleichem Maass und in kleinen

Antheilen, lässt 24 Stunden stehen, verdünnt und neutralisirt *entweder* zur Darstellung des Kalisalzes mit kohlensaurem Kali, wo schwefelsaures und butylschwefelsaures Kali dann durch kochenden Weingeist zu trennen sind, *oder* mit kohlensaurem Baryt oder Kalk.

Kalisalz. — Breite perlglänzende Blätter, welche sich sehr leicht in Wasser, auch in kochendem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist lösen. Bildet beim Kochen mit Aetzkali Butylalkohol und schwefelsaures Salz.

			Wurtz. Mittel.
8 C	48	24,97	24,82
9 H	9	4,68	4,94
O	8	4,16	
2 SO^3	80	41,64	
KO	47,1	24,55	24,32
$C^8H^9KO^2,S^2O^6$	192,1	100,00	

Barytsalz. — Grosse starkglänzende Blätter, sehr leicht löslich in Wasser. — Verliert bei 100° oder im Vacuum 2 At. Wasser.

	Krystalle.		Wurtz.
8 C	48	20,01	20,18
11 H	11	4,58	4,63
3 O	24	10,00	
2 SO^3	80	33,39	
BaO	76,5	32,02	31,74
$C^8H^9BaO^2,S^2O^6 + 2Aq$	239,5	100,00	

Kalksalz. — $C^8H^9CaO^2,S^2O^6$. Kleine perlglänzende hexagonale Blättchen, sehr löslich in Wasser. Hält 16,41 Proc. Kalk (Rechn. = 16,18 Proc. CaO).

* Butterschwefelsäure (V, 246).

$C^8H^8S^2O^{10} = C^8H^8O^4,2SO^3$.

Buckton u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 100, 152.

Wird beim Erhitzen von Butyramid mit rauchender Schwefelsäure neben Propylenschwefligsäure erhalten. — Das körnige *Barytsalz* hält bei 160° 45,29 Proc. Barium = $C^8H^6Ba^2S^2O^{10}$ (Rechn. = 45,21 Proc. Ba).

* Iodbutylafer (V, 246).

$C^8H^9J = C^8H^8,HJ$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 149; 44, 275; 63, 127.

Bildung. Beim Einwirken von Iodphosphor auf Butylalkohol oder von Hydriodsäure auf Butylglycol.

Darstellung. Aus 1 Th. Butylalkohol, 1½ Th. Iod und 0,15 Th. Phosphor. Man erhitzt zuletzt zur Entfärbung und zum Austreiben von Hydriodsäure, welche Säure man zugleich mit etwas übergegangenem Iodbutylafer in wenig Wasser auffängt. Man lässt erkalten, wäscht die zurückgebliebene Flüssigkeit mit der übergegangenen wässrigen Hydriodsäure, welche einen

Theil unverändert gebliebenen Butylalkohols fortnimmt, dann mit Wasser, entwässert, scheidet stets vorhandene kleine Mengen unverändert gebliebenen Butylalkohols durch Auflösen von Iodphosphor, destillirt, wäscht, entwässert und rectificirt. WURTZ.

Eigenschaften. Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich rasch am Lichte bräunt. Spec. Gew. bei 19° = 1,604; Dampfdichte = 6,217 (Rechn. = 6,343), Siedpunkt = 121° WURTZ, 117 bis 122°. MICHAELSON. (*Compt. rend.* 59, 442). Die Gegenwart von Wasser erniedrigt den Siedpunkt auf 88 bis 89°. WURTZ.

			WURTZ.		MICHAELSON.
			a.	b.	Mittel.
			Mittel.		
8 C	48	26,08	26,32	25,1	26,11
9 H	9	4,89	5,04	5,1	4,97
J	127	69,03	68,68		
C^8H^9J	184	100,00	100,04		

a. aus Butylalkohol, b. aus Butylglycol erhalten. WURTZ.

Der Afer ist schwierig zu entflammen und giebt beim *Verbrennen* Ioddampf aus. — *Kalium* erzeugt mit Iodbutylafer Butyl, auch daneben Butylen und Butylwasserstoff, letztere beiden Producte werden bei der ruhiger verlaufenden Einwirkung des Natriums weniger reichlich gebildet. WURTZ. Wird durch wässriges *Kali* sehr langsam, durch weingeistiges unter Bildung von Butylalkohol zersetzt. — *Silberoxyd* und auch Butylätherkali erzeugen Butyläther, *kohlensaures, essigsaures Silberoxyd* und andere Silbersalze bilden die entsprechenden Butylester. Aus weingeistigem *Silbersalpeter* fällt Iodbutylafer sogleich Iodsilber. WURTZ. Essigsaures Silberoxyd wirkt erst beim Erwärmen und ohne dabei (wie aus Hydriod-Butylen) Butylen zu bilden. DE LUYNES (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 415).

* Hydriod-Butylen (V, 246).

$C^8H^9J = C^8H^8,HJ.$

DE LUYNES. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 407.

Bildung. 7. Durch Vereinigung von Butylen oder durch Zerlegen von Butylenhydrat mit Hydriodsäure. — 2. Durch Reduction von Erythrit mit Hydriodsäure. $C^8H^{10}O^8 + 7HJ = C^8H^9J + 8HO + 6J.$

Man übergiesst 30 Gr. geschmolzenen Erythrit mit 350 bis 400 Gr. conc. bei 0° gesättigter Hydriodsäure von 1,99 spec. Gew., destillirt, befreit das übergegangene schwere Oel von Hydriodsäure und Iod durch Waschen mit conc. Kalilauge und viel Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Fügt man der Hydriodsäure etwas rothen Phosphor bei, so genügt eine kleinere Menge der Säure, auch lässt sich die Destillation dann vollständiger zu Ende führen; verdünnte Hydriodsäure liefert wenig und unreines Product.

Farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, 118° Siedpunkt, 6,517 Dampfdichte bei 241° (Rechn. = 6,327). Spec. Gew. bei 0° = 1,632, bei 20° = 1,600, bei 30° = 1,584.

			de Luynes. Mittel.
8 C	48	26,09	25,82
9 H	9	4,89	5,25
J	127	69,02	69,10
C^8H^8,HJ	184	100,00	100,17

Zersetzungen. 1. Färbt sich rasch am *Lichte* oder bei starkem *Erhitzen* durch Ausscheidung von Iod. — 2. *Brom* wirkt unter Ausscheidung von Iod und von Hydrobromsäure heftig ein und bildet Zweifach-Brombutylen. Auch Chlor scheidet Iod ab, dabei ein Oel von etwa 120° Siedpunkt, wohl Zweifach-Chlorbutylen bildend. — 3. Wird durch Kochen mit *Natrium* langsam zersetzt. — 4. Wässriges Kali wirkt nicht ein, *weingeistiges Kali* scheidet Jodkalium ab und bildet Butylen neben anderen Producten. — 5. Wird durch feuchtes *Silberoxyd* unter Bildung von Iodsilber, von Butylen, Butylenhydrat und anderen Producten zerlegt. — 6. Erhitzt sich lebhaft mit *essigsaurem Silberoxyd*, wobei Iodsilber, Butylen und essigsaures Butylen erzeugt werden.

Löst sich *Weingeist* und *Aether*, nicht in *Wasser*.

* Iodspeudobutylafer (V, 246).

$C^8H^9J = C^8H^8$,HJ.

Butlerow. *Krit. Zeitschr.* 10, 362; *Ann. Pharm.* 144, 5.

Trimethylcarbinyliodid = $3C^2H^3$,C^2J. Butlerow.

Bildet sich leicht und rasch beim Sättigen von Pseudobutylalkohol mit Hydriodsäuregas oder beim Schütteln mit rauchender wässriger Hydriodsäure. Das im letzteren Falle entstehende Gemisch erwärmt sich und trennt sich darauf in zwei Schichten, aber bedarf zur vollständigen Umwandlung des Pseudobutylalkohols noch des Einleitens von Hydriodsäure, welches man fortsetzt, bis die Flüssigkeit zu rauchen beginnt. Man entfärbt mit Aetzkali oder zweifachschwefligsaurem Alkali und trocknet über Chlorcalcium.

Schwere Flüssigkeit von Steinölgeruch, welche bei 98 bis 99° siedet und dabei theilweis in Hydriodsäure und Pseudobutylen zerfällt. Die gleiche Zersetzung bewirkt in absolutem Weingeist gelöstes Kali, während in sehr wässrigem Weingeist gelöstes Kali viel Pseudobutylalkohol und wenig Pseudobutylen erzeugt. — Bildet in Berührung mit Wasser und Zink Pseudobutylwasserstoff, Pseudobutylen und Iodzink, auch wenig eines vielleicht mit Butylen polymeren Oels. — Wirkt sehr heftig auf trocknes Silberoxyd uud erzeugt mit feuchtem Silberoxyd Pseudobutylalkohol und wenig Pseudobutylen. — Essigsaures Silberoxyd bildet Essigpseudobutylester und etwas Pseudobutylen.

Löst sich nicht in Wasser.

* Brombutylafer (V, 246).

$C^8H^9Br = C^8H^8,HBr.$

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 147.

Man tropft Brom in Butylalkohol, erkältet, setzt Phosphor zu, schüttelt bis zur Entfärbung und so fort, bis ein dem angewandten Butylalkohol gleiches Gewicht Brom verbraucht ist und bis sich reichlich Hydrobrom entwickelt. Der durch Erwärmen ausgetriebene Afer wird unter Wasser aufgefangen, gewaschen, entwässert und rectificirt.

Farbloses riechendes Oel von 1,274 spec. Gew. bei 16°, 89° Siedpunkt, 4,72 Dampfdichte (Rechn. = 4,75). — Bildet mit Ammoniak langsam Butylamin, Kalium wirkt erst in der Wärme, dann unter sehr heftiger Reaction viel Gas, wohl ein Gemenge von Butylen und Butylwasserstoff erzeugend.

			Wurtz. Mittel.
8 C	48	35,03	34,78
9 H	9	6,56	6,73
Br	80	58,41	57,91
C^8H^9Br	137	100,00	99,42

* Zweifach-Brombutylen (V, 246).

$C^8H^8Br^2 = C^8H^8,Br^2.$

Cahours. *Compt. rend.* 31, 291; *Lieb. Kopp* 1850, 497.
Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84; *Ann. Pharm.* 104, 242. — *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 452.
de Luynes. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 412.
Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 162; *Ann. Pharm.* 127, 93.

Bildung. 1. Durch Einleiten von Butylen in Brom. Cahours. — 2. Durch Einwirken von Brom auf Hydriod-Butylen. Die anfangs lebhafte Einwirkung vollendet sich erst beim Erhitzen, worauf man durch Waschen mit conc. Kalilauge und Rectificiren reinigt. de Luynes.

Leitet man die bei Zersetzung von Mylalkohol in schwacher Glühhitze auftretenden Gase in Brom und unterwirft die erzeugten Bromverbindungen der Destillation, so gehen Zweifach-Bromvine und -Brompropylen über, denen bei 150 bis 155° Zweifach-Brombutylen folgt. Der Rückstand hält Zweifach-Brom-Bibrombutylen und würde sich bei weiterem Erhitzen zersetzen. Caventou.

Farbloses angenehm gewürzhaft riechendes schweres Oel. Kocht bei 158° Wurtz, de Luynes, 160° Cahours, unter Ausgabe von viel Hydrobrom bei 155 bis 168°. Caventou. — Bildet mit weingeistigem Kali Monobrombutylen, Cahours, mit essigsaurem Silberoxyd Essigbutylenester. Wurtz. — Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

			Wurtz.	de Luynes.
8 C	48	22,22	21,73	22,15
8 H	8	3,70	3,56	4,05
2 Br	160	74,08		73,80
$C^8G^8Br^2$	216	100,00		100,00

* Chlorbutylafer (V, 246).

$C^8H^9Cl = C^8H^8,HCl$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 146.

1. Wird durch Einwirken von Salzsäure, Fünffach-chlorphosphor oder Chlorphosphorsäure auf Butylalkohol erhalten. Man lässt das unter heftiger Reaction entstehende Gemisch 24 Stunden stehen, destillirt, fängt den unter 100° übergehenden Antheil auf, wäscht, entwässert und rectificirt. Wurtz. — 2. Der aus einigen Sorten amerikanischen Erdöls zu sondernde flüchtigste Antheil von 5 bis 10° Siedpunct liefert wegen Gehalt an Butylwasserstoff beim Behandeln mit trocknem Chlor Chlorbutylafer von 64 bis 68° Siedpunkt, 3,302 Dampfdichte (Rechn. = 3,228). Pelouze u. Cahours. (*Compt. rend.* 57, 62; *Ann. Pharm.* 129, 90).

Durch Destilliren von Mylalkohol mit Chlorkalk erhielt Gerhard (*Ann. Pharm.* 122, 363) eine wie Chlorbutylafer zusammengesetzte Flüssigkeit, nicht durch weingeistiges Kali zerlegbar. S. bei Mylalkohol.

Eigenschaften. Leichtes, aetherisch und chlorartig riechendes Oel von gegen 70° Siedpunkt. — Erhitzt sich mit Kalium unter Gasentwicklung. — Weingeistiges Schwefelkalium erzeugt Schwefelbutyl.

			Wurtz. Mittel.	Pelouze u. Cahours.
8 C	48	51,88	51,54	52,15
9 H	9	9,72	9,84	9,93
Cl	35,5	38,40		38,51
C^8H^9Cl	92,5	100,00		100,59

* Chlorpseudobutylafer (V, 246).

$C^8H^9Cl = C^8H^8,HCl$.

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 113; *Ann. Pharm.* 144, 33.

Chlorure de Pseudobutyle. Trimethylcarbinylchlorid.

Man fügt zu erkältetem Pseudobutylalkohol Fünffach-Chlorphosphor, wo Ströme Salzsäuregas entweichen und trennt den Afer von der gleichzeitig gebildeten Chlorphosphorsäure durch Destilliren, Schütteln des Destillats mit kaltem Wasser, Trocknen und Rectificiren.

Farblose leichte Flüssigkeit, welche bei 50 bis 51° siedet und dem Zweifach-Chlorvine ähnlich riecht. — Zerfällt bei eintägigem

Erhitzen mit 5 Maass Wasser auf 100° vollständig in Salzsäure und Pseudobutylalkohol.

Chlorbute oder Zweifach-Chlorbutylen (V, 251). $C^8H^8Cl^2$. — Kocht bei 122°3 unter 0,7459 M. Druck. Spec. Gew. = 1,0953 bei 0°, 1,0751 bei 20°7. Kopp.

* Butylphosphorigchlorür (V, 246).

$C^8H^9PO^2Cl^2$.

Menschutkin. *Ann. Pharm.* 139, 343; *Krit. Zeitschr.* 9, 65.

Wird durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Butylalkohol wie die entsprechende Amylverbindung erhalten.

Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 154 bis 156° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 1,191. — Wird durch Wasser in phosphorige Säure, Salzsäure und Butylalkohol zerlegt.

			Menschutkin.
8 C	48	27,42	27,99
9 H	9	5,14	5,62
P	31	17,71	
2 Cl	71	40,57	40,62
2 O	16	9,16	
$C^8H^9PO^2Cl^2$	175	100,00	

* Salpeterbutylester (V, 246).

$C^8NH^9O^6 = C^8H^9O,NO^5$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 158.

Uebergiesst man geschmolzenen und wieder gepulverten Silbersalpeter, dem etwas Harnstoff beigemischt ist, mit Iodbutylafer, so werden unter sehr lebhafter Einwirkung Iodsilber und Salpeterbutylester gebildet, welcher zwischen 140 und 150° übergeht, durch Waschen mit alkalischem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium als farblose schwere Flüssigkeit von 130° Siedpunkt zu erhalten. Schmeckt süss, dann stechend gewürzhaft. Entzündlich, verbrennt mit blasser Flamme, ohne dass der Dampf verpufft. Wird nicht angegriffen durch Hydrothion, weingeistiges Kali spaltet in Salpetersäure und Butylalkohol.

			Wurtz.
8 C	48	40,33	40,55
9 H	9	7,56	7,31
N	14	11,76	
6 O	48	40,35	
C^8H^9O,NO^5	119	100,00	

* Kohlenbutylester (V, 246).

$C^{18}H^{18}O^6 = 2C^8H^9O,C^2O^4$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 157. — Humann. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 340.

Erhitzt man kohlensaures Silberoxyd mit Iodbutylafer 2 Tage im Wasserbade, so entweichen beim Oeffnen Kohlensäure und Butylen, der flüssige Inhalt des Rohrs lässt über 180° Kohlenbutylester übergehen. Wurtz. Chlorcyan erzeugt mit Butylalkohol, falls Wasser zugegen, Kohlenbutylester und Salmiak (s. bei Butyluräthan). Humann.

Farblose leichte Flüssigkeit von angenehmen Geruch und 190° Siedpunkt. — Wird durch wässriges Ammoniak in Butyluräthan verwandelt.

			Wurtz.	Humann.
18 C	108	62,09	62,14	61,53
18 H	18	10,34	10,49	10,65
6 O	48	27,67	27,37	27,82
$2C^8H^9O,C^2O^4$	174	100,00	100,00	100,00

Schwefelkohlenstoff-Schwefelbutylenafer (V, 246). — $C^{10}H^8S^6 = C^8H^8S^2,C^2S^4$. Wird wie die entsprechende Propylenverbindung (*Suppl.* 596) erhalten. Braungelbes Oel von 1,26 spec. Gew. bei 20°. Husemann (*Ann. Pharm.* 126, 296).

* *Ameisenbutylester* (V, 246). C^8H^9O,C^2HO^3. Durch Destillation von ameisensaurem mit butylschwefelsaurem Kali. Kocht gegen 100° und riecht angenehm. Wurtz.

Butterformester (V, 246). $C^2H^3O,C^8H^7O^3$. — Spec. Gew. bei 0° = 0,92098, Siedpunkt 95°9 Kopp, 93° Delffs. Kopp's spätere Angaben (*Lieb. Kopp* 1855, 36): Spec. Gew. bei 30°3 = 0,8793, bei 0° = 0,9091; Siedpunkt 97°9 bei 0,742 M. Druck.

* Aethylbutyl (V, 246).

$C^{12}H^{14} = C^4H^5,C^8H^9$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 286.

Wird durch Einwirken von Natrium auf ein Gemenge von Iodvinafer mit Iodbutylafer erhalten. — Man wendet auf 40 Gr. Iodbutylafer 34 Gr. Iodvinafer und 11 Gr. Natrium an, verfährt übrigens wie bei Darst. von Butyl und sondert Aethylbutyl vom gleichzeitig enstandenen Butyl durch gebrochene Destillation.

Leichte dünne Flüssigkeit von 62° Siedpunkt, 0,7011 spec. Gew. bei 0°, 3,053 Dampfdichte (Rechn. = 2,972).

			Wurtz.
12 C	72	83,72	83,48
14 H	14	16,28	16,50
C^4H^5,C^8H^9	86	100,00	99,98

* Aethylbutyläther (V, 246).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^4H^5O,C^8H^9O$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 156.

Man lässt Iodvinafer in der Kälte auf Butylätherkali wirken, destillirt am folgenden Tage und trennt den zuerst übergehenden Antheil, welcher noch Iodvinafer hält, vom schwerer flüchtigen, in welchem der überschüssig angewandte Butylalkohol sich findet. Letzterer wird nochmals mit Kalium behandelt, mit dem erst übergegangenen Antheile vermischt und wieder destillirt.

Farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,7507 spec. Gew., 78 bis 80° Siedpunkt.

			Wurtz.
12 C	72	70,58	70,15
14 H	14	13,72	14,04
2 O	16	16,70	15,81
C^4H^5O,C^8H^9O	102	100,00	100,00

* Essigbutylester (V, 246).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^9O,C^4H^3O^3$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 159.

Durch Zersetzung von essigsaurem Silberoxyd mit Iodbutylafer. — Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 114° Siedpunkt, 0,8845 spec. Gew., 4,073 Dampfdichte (Rechn. = 4,017).

			Wurtz.
12 C	72	62,06	61,94
12 H	12	10,34	10,42
4 O	32	27,60	27,64
$C^8H^9O,C^4H^3O^3$	116	100,00	100,00

* Essigsaures Butylen (V, 246).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^8,C^4H^4O^4$.

de Luynes. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 421.

Bildet sich beim Einwirken von Hydriod-Butylen auf essigsaures Silberoxyd und bleibt nach dem Entweichen des zugleich entstehenden Butylens im Rohre zurück, durch Destilliren, Waschen, Trocknen und Rectificiren des Destillats zu gewinnen.

Farbloses, durchdringend und angenehm gewürzhaft riechendes Oel, welches bei 111 bis 113° kocht. — Heisse Kalilauge erzeugt Butylenhydrat.

			de Luynes.
12 C	72	62,06	61,5
12 H	12	10,34	10,9
4 O	32	27,60	27,6
$C^8H^8,C^4H^4O^4$	116	100,00	100,0

* Essigpseudobutylester (V, 246).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^9O, C^4H^3O^3$.

Butlerow. *Krit. Zeitschr.* 10, 362; *Ann. Pharm.* 144, 6.

Essigsaures Trimethylcarbinyl. — Bildet sich leicht und neben etwas Pseudobutylen beim Einwirken von essigsaurem Silberoxyd auf mit Eisessig gemischten Iodpseudobutylafer. Man reinigt durch Rectificiren über essigsaurem Silberoxyd.

Leichte gewürzhaft riechende Flüssigkeit, welche gegen 96° siedet, sich etwas in Wasser löst und durch Barytwasser bei 100° langsam zerlegt wird.

	Bei 93 bis 98° siedend.		Butlerow.
12 C	72	62,06	61,59
12 H	12	10,34	10,55
4 O	32	27,60	27,96
$C^8H^9O, C^4H^3O^3$	116	100,00	100,00

* Zweifach-Essigbutylenester (V, 246).

$C^{16}H^{14}O^8 = C^8H^8O^2, 2C^4H^3O^3$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 452.

Butylglycol diacétique. Wird durch Erhitzen von Zweifach-Brombutylen mit essigsaurem Silberoxyd gebildet und durch Rectificiren über essigsaurem Silberoxyd gereinigt. — Farbloses, in der Kälte geruchloses Oel, welches gegen 200° siedet. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			Wurtz.
16 C	96	55,17	53,66 bis 54,88
14 H	14	8,04	8,26 „ 8,09
8 O	64	36,79	
$C^8H^8O^2, 2C^4H^3O^3$	174	100,00	

Hielt vielleicht Einfach-Essigbutylenester, $C^8H^8O^2, HO, C^4H^3O^3$, (mit 54,5 Proc. C, 9,09 H) beigemengt. Wurtz.

Buttervinester (V, 247).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^4H^5O, C^8H^7O^3$.

Wird auch durch Erhitzen von Buttersäure mit Aether oder mit Aether und Schwefelsäure erhalten. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 432).

Frankland u. Duppa's *Aethylessigvinester*, einerlei mit Buttervinester (S. *Suppl.* 786), bildet sich neben anderen Producten beim Einwirken von Iodvinafer auf zuvor mit Natrium behandelten Essigvinester und macht neben Biäthylessigvinester den zwischen 120 und 160° übergehenden Theil dieser Producte aus. Durch wiederholte gebrochene Destillation ist diese Flüssigkeit zerlegbar in zwischen 118 und 122 siedenden Aethylessigvinester und in zwischen 150 und

157° siedenden Biäthylessigvinester, welche beiden durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser von Spuren Aeth- und Biäthacetonkohlenvinester zu befreien sind.

Eigenschaften. Spec. Gew. bei 0° = 0,90412, Siedpunkt = 114°8, Kopp; 113° Delffs. Spec. Gew. bei 15°, verglichen mit Wasser von 4° = 0,8894. Mendelejef.

Aethylessigvinester besitzt den Geruch des Buttervinesters. 0,8942 spec. Gew. bei 0°, 119° Siedpunkt, 3,96 Dampfdichte (Rechn. = 404). Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 218).

Buttervinester bildet beim Erhitzen mit *Glycerin* Butyrin, welches bei Gegenwart von Salzsäure noch reichlicher entsteht. Berthelot. — Erstarrt mit weingeistigem Biäthylenbiamin (*Suppl.* 447) zu Krystallen einer Amidverbindung. Natanson (*Ann. Pharm.* 98, 299).

* Isobuttervinester (V, 247).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^4H^5O,C^8H^7O^3$.

Markownikoff. *Ann. Pharm.* 138, 373.

Bimethylessigvinester von Frankland u. Duppa.

Durch Destillation von isobuttersaurem Kali mit Weingeist und Schwefelsäure.

Wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit, welche angenehmer als Buttervinester riecht. Siedpunkt 110°, Markownikoff, corrig. Siedpunkt 110 bis 111° bei 0,758 M. Druck. Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 7, 652). Spec. Gew. bei 0° = 0,8893. - Mischt sich mit Weingeist, löst sich wenig in Wasser.

			Markownikoff.
12 C	72	62,07	60,23
12 H	12	10,34	10,46
4 O	32	27,59	29,31
$C^4H^5O,C^8H^7O^3$	116	100,00	100,00

Markownikoff berechnet die Formel unrichtig zu 60 Proc. C und 10 Proc. H. Kr.

* Einfach-Butterglycolester (V, 247).

$C^{12}H^{12}O^6 = C^4H^4O^2,HO,C^8H^7O^3$.

Lourenço. *Par. Soc. Bull.* 25. Nov. 1859, 91; *Compt. rend.* 50, 91; *Ann. Pharm.* 114, 122; *Lieb. Kopp* 1860, 437.

Man erhitzt Glycol mit der aequivalenten Menge Buttersäure einen Tag auf 200° und trennt durch gebrochene Destillation. — Wird schwierig und zugleich mit Zweifach-Butterglycolester durch Erhitzen von Zweifach-Bromvine mit buttersaurem Kali erhalten. — Farbloses leichtes fleckendes Oel von Geruch nach Buttersäure. Kocht gegen 220°. Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether.

			Lourenço.
12 C	72	54,54	54,44
12 H	12	9,09	9,47
6 O	48	36,37	36,09
$C^4H^4O^2,C^8H^8O^4$	132	100,00	100,00

* Zweifach-Butterglycolester (V, 247).

$C^{20}H^{18}O^8 = C^4H^4O^2,2C^8H^7O^3$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 434.

Durch Erhitzen von 90 Gr. buttersaurem Silberoxyd mit 48 Gr. Zweifach-Bromvine und einer zur gleichmässigen Mischung ausreichenden Menge Buttersäure. Man nimmt das Product mit Aether auf, destillirt und sammelt den nach dem Aether und der Buttersäure gegen 230 bis 241° übergehenden Ester. — Farblose Flüssigkeit von starkem lang anhaltenden Buttersäuregeruch. Spec. Gew. bei 0° = 1,024; Siedpunkt = 240°. Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

			Wurtz.
20 C	120	59,40	59,03
18 H	18	8,91	9,18
8 O	64	31,69	31,79
$C^4H^4O^2,2C^8H^7O^3$	202	100,00	100,00

* Glycolchlorbutyrin (V, 247).

$C^{12}ClH^{11}O^4 = C^4H^4O^2,Cl,C^8H^7O^2$.

Simpson. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 10, 114; *Ann. Pharm.* 113, 118.

Wie Glycolchloracetin (*Suppl.* 348) durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Buttersäure und Glycol zu erhalten. — Flüssigkeit von scharfem und bitterem Geschmack, 1,0854 spec. Gew. bei 0°, etwa 190° Siedpunkt. — Wird schwierig durch Kalilauge, rasch durch festes Kalihydrat zu Chlorkalium, buttersaurem Kali und Aethylenoxyd (*Suppl.* 169) zerlegt. Löst sich in Wasser, nicht in Weingeist.

			Simpson.
12 C	72	47,48	47,76
11 H	11	7,30	7,31
Cl	35,5	23,58	23,88
4 O	32	21,28	21,05
$C^4H^4O^2,C^8H^7ClO^2$	150,5	100,00	100,00

* Essigbutter-Glycolester (V, 247).

$C^{16}H^{14}O^8 = C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^8H^7O^3$.

Simpson. *London. Roy. Soc. Proc.* 9, 725; *Ann. Pharm.* 113, 146; *Lieb. Kopp* 1859, 486.

Lourenço. *Par. Soc. Bull.* 25. Nov. 1859, 94: *Ann. Pharm.* 114, 126; *Lieb. Kopp* 1860, 438.

Bildung u. Darstellung. 1. Aus Einfach-Essigglycolester und Buttersäure. Man erhitzt aequivalente Mengen beider einen Tag auf 200° und scheidet durch gebrochene Destillation. Lourenço. — 2. Aus Glycol-Chloracetin und buttersaurem Silberoxyd bei 200°, oder aus Glycol-Chlorbutyrin und essigsaurem Silberoxyd bei 150°. Man zieht das Product mit Aether aus. Simpson. — 3. Aus 2 At. Einfach-Essigglycolester und 1 At. Chlorbutyryl. Hier wird Glycolchloracetin als zweites Product gebildet. $2(C^4H^4O^2,C^4H^4O^4) + C^8H^7O^2,Cl = C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^8H^7O^3 + C^4H^4O^2,Cl,C^4H^3O^2 + 2HO$. Lourenço.

Schweres Oel von bitterem und scharfem Geschmack, 208 bis 215° Siedpunkt. — Wird schwierig durch kochende Kalilauge zersetzt. Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist.

			Simpson.	Lourenço.
16 C	96	55,15	54,95	54,76
14 H	14	8,05	8,08	8,28
8 O	64	36,80	36,97	36,96
$C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^8H^7O^3$	174	100,00	100,00	100,00

* Butyroglycolvinester (V, 247).

$C^{16}H^{14}O^8 = C^4H^5O,C^4H^2(C^8H^7O^2)O^5$.

H. Gal. *Compt. rend.* 63, 1089; *Krit. Zeitschr.* 10, 63; *Ann. Pharm.* 142, 370.

Wird durch Erhitzen von weingeistigem Monobromessigvinester mit buttersaurem Kali auf 100° erhalten. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit von 205 bis 207° Siedpunkt, etwa 1,0 spec. Gew., durch Destilliren mit feuchtem Kalihydrat in glycolsaures Kali und Buttervinester zerlegbar.

			H. Gal.
16 C	96	55,15	54,8
14 H	14	8,05	7,9
8 O	64	36,80	37,3
$C^4H^5O,C^{12}H^9O^7$	174	100,00	100,0

* Acetylooxybuttervinester (V, 247).

$C^{16}H^{14}O^8 = C^4H^5O,C^8H^6(C^4H^3O^2)O^5$.

H. Gal. *Compt. rend.* 63, 1089; *Krit. Zeitschr.* 10, 63.

Aus Monobrombuttervinester und essigsaurem Kali. — Von 198° Siedpunkt, durch Kalihydrat in Essigvinester und oxybuttersaures Salz zerlegbar.

* Butterallylester (V, 247).

$C^{14}H^{12}O^4 = C^6H^5O,C^8H^7O^3$.

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 292; *Ann. Pharm.* 100, 359.

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 296.

Allylbutyrat. — Aus Iodallylafer und buttersaurem Silberoxyd, auch in kleiner Menge durch Erhitzen von Allyläther mit Buttersäure auf 250° zu erhalten. — Farbloses, in Aether lösliches Oel von durchdringendem Geruch nach Buttervinester. Leichter als Wasser. Siedpunkt etwa 140°, Cahours u. Hofmann, etwa 145°. Berthelot u. de Luca.

			Cahours u. Hofmann.
14 C	84	65,62	65,68
12 H	12	9,38	9,53
4 O	32	25,00	24,79
$C^6H^5O,C^8H^7O^3$	128	100,00	100,00

* Butterisopropylester (V, 247).

$C^{14}H^{14}O^4 = C^6H^7O,C^8H^7O^3$.

Berthelot. *Chim. organique* 1, 115; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 400.

Éther propylbutyrique. — Wird durch Destilliren von Isopropylalkohol mit Vitriolöl und Buttersäure erhalten, Berthelot, oder durch Erhitzen von Isopropylalkohol mit Buttersäure auf 140°. Friedel.

Neutral, riecht weniger angenehm als Buttervinester, schmeckt süsslich. Leichter als Wasser, kocht unter 130°, Berthelot, bei 124 bis 130°. Friedel (*Compt. rend.* 55, 53; *Ann. Pharm.* 124, 327). Durch Kalihydrat zerlegbar.

			Berthelot.
14 C	84	64,61	64,5
14 H	14	10,77	11,0
4 O	32	24,62	24,5
$C^6H^7O,C^8H^7O^3$	130	100,00	100,0

* Butyromilchvinester (V, 247).

$C^{18}H^{16}O^8 = C^4H^5O,C^6H^4(C^8H^7O^2)O^5$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 177; *Compt. rend.* 48, 1092; *Ann. Pharm.* 112, 235.

Éther lactobutyrique. Auch von Perkin (*Chem. News* 1861, 81; *Krit. Zeitschr.* 1861, 161) erwähnt.

Wird durch mehrtägiges Erhitzen von Chlorpropionvinester mit weingeistigem buttersauren Kali gebildet und durch Wasser aus dem Product als Oelschicht geschieden.

Neutrales Oel von Buttergeruch, 1,028 spec. Gew. bei 0°, 208° Siedpunkt. Dampfdichte = 6,73 (Rechn. = 6,51). — Wird durch Erhitzen mit Kalilauge in Buttersäure, Milchsäure und Weingeist zerlegt. — Löst sich in Weingeist, nicht in Wasser.

			Wurtz.
18 C	108	57,44	56,95
16 H	16	8,51	8,56
8 O	64	34,05	34,49
$C^4H^5O,C^6H^4(C^8H^7O^2)O^5$	188	100,00	100,00

* Monobutyrin (V, 247).

$C^{14}H^{14}O^8 = C^6H^7O^5,C^8H^7O^3$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 261; *Chim. organ.* 2, 90.

Butyrine. Vergl. VII, 1275.

Bildet sich langsam in einem Gemisch von Glycerin und Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Glycerin auf nicht über 200° und wird wie Acetin (*Suppl.* 729) gereinigt.

Neutrales Oel von bitterem Gewürzgeschmack, widrigem Nachgeschmack, 1,088 spec. Gew. bei 17°. Gesteht nicht bei — 40°. — 8 Maass Monobutyrin lösen bis zu 2,3 Maass Wasser, aber bilden mit mehr Wasser eine beständige Emulsion, welche sich erst bei 900 Maass Wasser auf 1 Maass Monobutyrin fast ganz klärt.

			Berthelot. Mittel.
14 C	84	51,85	50,8
14 H	14	8,64	8,9
8 O	64	39,51	40,3
$C^6H^7O^5,C^8H^7O^3$	162	100,00	100,0

* Bibutyrin (V, 247).

$C^{22}H^{22}O^{12} = C^6H^8O^6,2C^8H^7O^3$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 264; *Chim. organ.* 2, 92.

Vergl. VII, 1275.

Bildet sich bei 200° beim Erhitzen von 1 Th. Glycerin mit 4 Th. Buttersäure, oder von Glycerin mit Buttersäure und Wasser; bei 275° auch bei anderen Verhältnissen zwischen beiden Substanzen.

Neutrales Oel von 1,081 spec. Gew. bei 17°, welches bei — 40° nicht gesteht; beim Erhitzen auf 320° meist unzersetzt destillirbar. — Wird an der Luft schwach sauer, ohne bemerkbare Mengen Sauerstoff aufzunehmen. Wasser zerlegt bei 220° einen Theil in Glycerin und Buttersäure, Ammoniak bildet bei Mittelwärme in 5 Tagen Butyramid. — Mischt sich mit 1 Maass Wasser zur klaren Flüssigkeit, welche durch mehr Wasser gefällt wird; löst sich in 150 bis 200 Maass Wasser, auch in Weingeist und Aether.

			Berthelot. Mittel.
22 C	132	52,80	54,07
22 H	22	8,80	8,90
12 O	96	38,40	37,03
$C^6H^8O^6,2C^8H^7O^3$	250	100,00	100,00

Butterfett oder Tributyrin (V, 247).

$C^{30}H^{26}O^{12} = C^6H^5O^3,3C^8H^7O^3$.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 267; *Chim. organ.* 2, 94.

Es erscheint zweifellos, dass das V, 247 beschriebene Butterfett einerlei mit einer der 3 aus Buttersäure und Glycerin entstehenden Verbindungen ist. Nach

Analogie mit dem natürlich vorkommenden Stearin (VII, 1539) ist es für Tributyrin zu halten. Für die aus Buttersäure und Glycerin beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehende Verbindung von Pelouze u. Gelis (V, 248) bleibt zu entscheiden, ob sie Butyrin (und welches) oder eine dem Acetochlorhydrin (*Suppl.* 730) entsprechende schwefelsäurehaltende Verbindung ist.

Ueber Kuhbutter s. VII, 1301. Mit kaltem und heissem Wasser gewaschene, bei 110° getrocknete und filtrirte Kuhbutter ist weiss, schmilzt bei 37° und hält 75,63 Proc. C, 11,87 H, 12,50 O. Schulze u. Reinecke (*Ann. Pharm.* 142, 191).

Wird durch vierstündiges Erhitzen von Bibutyrin mit 10 bis 15 Theilen Buttersäure auf 240° erhalten und wie Acetin (*Suppl.* 729) gereinigt.

Neutrales Oel von stechend bitterem Geschmack, 1,056 spec. Gew. bei 8°. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			Berthelot.
30 C	180	59,60	59,8
26 H	26	8,61	9,1
12 O	96	31,79	31,1
$C^6H^5O^3,3C^8H^7O^3$	302	100,00	100,0

* Butyrobichlorhydrin (V, 248).

$C^{14}H^{12}Cl^2O^4 = C^6H^5,Cl^2,C^8H^7O^4$.

Truchot. *Compt. rend.* 61, 1170; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 447; *Ann. Pharm.* 138, 297.

Wird durch Vereinigung von Epichlorhydrin mit Chlorbutyryl, welche bei 14-tägiger Berührung oder beim Erhitzen auf 100° erfolgt, als Oel von Ananasgeruch erhalten, welches unter 0,738 M. Druck bei 226 bis 227° siedet. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Glycerin mit Buttersäure bei 100° und Reinigung nach Art des Acetins (*Suppl.* 729) wird eine neutrale stark riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 220 bis 260° siedet, mit Wasser keine Emulsion bildet und mit weingeistiger Salzsäure in Glycerin und Buttervinester zerfällt. Sie scheint ein Gemenge von Butyrochlorhydrin und Butyrobichlorhydrin zu sein. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 303).

Butyrochlorhydrin.			Berthelot.	Butyrobichlorhydrin.		
14 C	84	46,6	44,6	14 C	84	42,2
13 H	13	7,2	6,8	12 H	12	6,0
Cl	35,5	19,7	27,9	2 Cl	71	35,7
6 O	48	26,5	20,7	4 O	32	16,1
$C^6H^6(C^8H^7O^2)ClO^4$	280,5	100,0	100,0	$C^6H^5(C^8H^7O^2)Cl^2O^2$	199	100,0

Butyron (V, 249). $C^{14}H^{14}O^2$. Nicht mit Ammoniak, aber mit 2-fach-schwefligsauren Alkalien verbindbar. Limpricht. — Bei der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk nach *Suppl.* 787 werden noch erhalten:

1. *Methylbutyryl.* $C^{10}H^{10}O^2 = C^8H^7(C^2H^3)O^2$. Aus buttersaurem, reichlicher aus buttersaurem mit essigsaurem Kalk. Siedpunkt 111°; spec. Gew.

bei 0° = 0,827; Dampfdichte = 3,13 (Rechn. = 2,97). Hält 69,64 Proc. C, 11,92 H (Rechn. = 69,77 C, Proc. 11,63 H). Isomer mit Propion (*Suppl.* 598). Friedel.

2. *Aethylbutyryl.* $C^{12}H^{12}O^2 = C^8H^7(C^4H^5)O^2$. Schmeckt beissend, riecht gewürzhaft, dem Butyron ähnlich. Siedpunkt gegen 128°, spec. Gew. bei 0° = 0,833; Dampfdichte = 3,58 (Rechn. = 3,43). Hält im Mittel 72,01 Proc C, 12,12 H (Rechn. = 72 Proc. C, 12 H). Isomer mit Aethylpropylaceton (*Suppl.* 603). Friedel (*Compt. rend.* 45, 1013 und 47, 552; *Ann. Pharm.* 108, 123).

3. *Methylbutyron.* $C^{16}H^{16}O^2 = C^{14}H^{13}(C^2H^3)O^2$. Farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 180° Siedpunkt, 0,827 spec. Gew. bei 16°. — Löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung zu einer beim Erkalten gestehenden Flüssigkeit, welche sich mit Iodvinafer stark erhitzt. — Wird durch Iodphosphor nicht angegriffen, durch conc. Salpetersäure in eine ölförmige Säure verwandelt, deren Barytsalz den Barytgehalt des önanthylsauren Baryts zeigt. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Hält 75,2 Proc. C, 12,4 H (Rechn. = 75,0 Proc. C, 12,5 H). Limpricht.

4. *Butylbutyron.* $C^{22}H^{22}O^2 = C^{14}H^{13}(C^8H^9)O^2$. Schwach gelbes Oel, welches bei 12° zu grossen farblosen Blättern gesteht. Spec. Gew. bei 20° = 0,828; Siedpunkt = 222°. Wird durch Salpetersäure heftig oxydirt, die erhaltenen Säuren liefern Barytsalze, deren Metallgehalt von 36,4 bis 41,7 Proc. wechselt, also mehr als der des önanthylsauren und weniger als der des buttersauren Baryts beträgt. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Hält 77,6 Proc. C, 12,8 H (Rechn. = 77,6 Proc. C, 12,9 H). Limpricht (*Ann. Pharm.* 108, 183).

* Butyl (V, 249).

$C^{16}H^{18} = C^8H^9, C^8H^9$.

Kolbe. *Ann. Pharm.* 64, 339 und 69, 257; *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 157; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 558; 1849, 336.

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 144; *Ann. Pharm.* 93, 107; *Lieb. Kopp* 1854, 571. — *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 275; *Ann. Pharm.* 96, 364; *Lieb. Kopp* 1855, 572.

Williams. *Chem. Gaz.* 1857, 19 und 95; *Ann. Pharm.* 102, 126; ausführl. *Phil. Trans.* 1857, 447; *Lieb. Kopp* 1857, 417.

Valyl von Kolbe. — *Bildung.* 1. Bei Electrolyse von wässrigem baldriansauren Kali. Kolbe. S. V, 560. — 2. Bei der Zersetzung von Iodbutylafer (*Suppl.* 799) mit Natrium oder Kalium. Wurtz. — 3. Findet sich im Destillat der Bogheadkohle, daraus nach Suppl. 597 zu scheiden. Williams.

Darstellung. 1. Nach V, 560. Man kocht das dort erhaltene Gemenge von Butyl mit Baldrianbutylester mit weingeistigem Kali am Rückflusskühler und unterwirft das durch Wasser abgeschiedene Oel der gebrochenen Destillation. Kolbe.

2. Man übergiesst 13 bis 14 Gr. Natrium mit 100 Gr. Iodbutylafer, verbindet das Gefäss mit dem Eiswasser enthaltenden Rückflusskühler und unterstützt die anfangs freiwillig eintretende Reaction durch Erwärmen, bis die anfangs blaue Masse weiss geworden ist. Das durch Abdestilliren gewonnene Butyl wird durch wiederholtes Destilliren über Natrium, bis dasselbe blank bleibt, gereinigt. Wurtz.

Eigenschaften. Farbloses Oel von angenehm ätherischem Geruch, fadem, hintennach brennendem Geschmack. Spec. Gew. 0,694 bei 18° KOLBE, WILLIAMS, 0,7057 bei 0° WURTZ, 0,7001 bei 16°4 oder 0,7135 bei 0° KOPP (*Ann. Pharm.* 95, 307). Siedpunkt = 108° KOLBE, 106° WURTZ, 108°5 bei 0,7475 M. Druck. KOPP. — Dampfdichte = 4,053 KOLBE, 4,07 WURTZ, 3,88 WILLIAMS (Rechn. = 3,952).

			KOLBE. Mittel.	WURTZ.
16 C	96	84,21	84,05	84,26
18 H	18	15,79	15,85	16,15
C^8H^9,C^8H^9	114	100,00	99,90	100,41

Zersetzungen. 1. Butyl ist leicht entzündlich und *brennt* mit stark leuchtender russender Flamme. — 2. Wird auch durch anhaltendes Kochen mit gewöhnlicher *Salpetersäure* (oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure) nur wenig angegriffen; *rauchende Salpetersäure* oder Salpeterschwefelsäure bilden bei längerem Kochen unter Entwicklung von Salpetergas eine gelbe Lösung, welche Buttersäure und Nitrobuttersäure zu halten scheint. KOLBE. — 3. Leitet man Butyl mit *Ioddampf* bei 300° über Platinschwamm, so werden viel Hydriodsäure und eine iodhaltige Verbindung erzeugt. WURTZ. — 4. Trocknes *Chlor* wirkt im Dunkeln nicht ein, aber entwickelt im schwächsten Lichtstrahl Salzsäure und verdickt die Flüssigkeit durch Bildung von Substitutionsproducten. KOLBE. Auch *Fünffach-Chlorantimon* und *Chlorphosphor* erzeugen Salzsäure und Substitutionsproducte; *Salzsäure* wirkt auch bei Oelsiedhitze nicht ein. WURTZ.

Butyl löst sich nicht in *Wasser*. Es löst viel *Iod*. — Es mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*. KOLBE.

* Butyläther (V, 249).

$C^{16}H^{18}O^2 = C^8H^9O,C^8H^9O.$

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 153.

Wird, obgleich nicht völlig rein, durch Einwirken von Butyläther-Kali oder von Silberoxyd auf Iodbutylafer erhalten.

1. Behandelt man die Lösung von Kalium in Butylalkohol mit der richtigen Menge Iodbutylafer, so wird beim Destilliren des Products und Auffangen des zwischen 100 und 104° übergehenden Antheils eine wohlriechende Flüssigkeit mit 71 Proc. Kohle erhalten, Butyläther welcher vom beigemengten Butylalkohol nicht durch gebrochene Destillation getrennt werden kann. Wendet man hierbei in der Hitze und bis zum Gestehen mit Kalium gesättigten Butylalkohol an und lässt den Iodbutylafer auf die noch warme Flüssigkeit wirken, so werden Butylen und Butylalkohol, aber kein Butyläther gebildet. $C^8H^9J + C^8H^9KO^2 = C^8H^{10}O^2 + C^8H^8 + KJ$. — 2. Das durch Erhitzen von Iodbutylafer mit trocknem Silberoxyd auf 100° erhaltene Product lässt beim Destilliren Butylen, Butyläther und Butylalkohol und gegen 190° Kohlenbutylester übergehen, letzterer ist wohl entstanden, indem überschüssig vorhandenes Silberoxyd eine der Butylverbindungen zu Kohlensäure oxydirte.

* Bibutyryl (V, 249).

$C^{16}H^{14}O^4 = C^8H^7O^2,C^8H^7O^2$.

A. Freund. *Ann. Pharm.* 118, 33; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 373; *Lieb. Kopp* 1861, 435.

Butyryl. — Bildet sich beim Einwirken von Natrium, Natriumamalgam oder Zink auf Chlorbutyryl. Man trägt Natriumamalgam (auf 1 Th. Natrium 2 Th. Quecksilber haltend) in überschüssig bleibendes Chlorbutyryl, lässt die Einwirkung unter Erwärmen und Erkälten am Rückflusskühler verlaufen, destillirt das überschüssige Chlorbutyryl ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und reinigt das ausgeschiedene Oel durch Waschen mit wässrigem kohlensauren Kali und Trocknen. Es lässt beim Destilliren einen Theil bei niedrigerer Temperatur, zwischen 245 und 260° das reinere Bibutyryl übergehen, welches sich beim Rectificiren etwas zersetzt.

Gelbes Oel von Obstgeruch.

			Freund. Mittel.
16 C	96	67,60	68,17
14 H	14	9,86	9,77
4 O	32	22,54	22,06
$C^8H^7O^2,C^8H^7O^2$	142	100,00	100,00

Bildet beim Erhitzen mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* Buttersäure und braunes Harz. — Beim Destilliren mit conc. *Kalilauge* werden buttersaures Salz und ein leichtes Oel erzeugt, welches zwischen 175 und 185° siedet, sich nicht mit Ammoniak und nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Natron vereinigt. Es hält im Mittel 73,68 Proc. C, 12,25 H, ist also wie Butyron, $C^{14}H^{14}O^2$, zusammengesetzt (Rechn. = 73,68 Proc. C, 12,28 H).

Butteranhydrid (V, 249). $C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^7O^3,C^8H^7O^3$. S. VI, 79. Vereinigt sich mit unterchloriger Säure in der Kälte zur gelblichen Flüssigkeit, dem *buttersauren Chlor* $= C^8H^7O^2,ClO^2$, welche in der Wärme verpufft, sich am Lichte langsam zersetzt und beim Vermischen mit Iod oder Brom unter Entwicklung von Chlor buttersaures Iod oder Brom erzeugt. Schützenberger (*Lieb. Kopp* 1862, 248).

* Isobutteranhydrid (V, 249).

$C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^7O^3,C^8H^7O^3$.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 9, 501.

Wird durch Einwirkung von Chlorphosphorsäure auf isobuttersaures Natron neben Isobutterchlorid erhalten und aus dem Destillat durch gebrochene Destillation geschieden. — Farblose schwach riechende Flüssigkeit von 180½° Siedpunkt, leichter als Wasser, beim Erwärmen damit zu Isobuttersäure werdend.

* Butyrylhyperoxyd (V, 249).

$C^{16}H^{14}O^8 = C^8H^7O^4,C^8H^7O^4$.

Brodie. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 214; *Lieb. Kopp* 1863, 318.

Bildung. Durch Einwirken von Bariumhyperoxydhydrat auf Butteranhydrid. $2C^{16}H^{14}O^6 + 2BaO^2 = 2C^8H^7BaO^4 + C^{16}H^{14}O^4$.

Man reibt sorgfältig und in kleinen Antheilen zu Butteranhydrid die äquivalente Menge feuchtes Bariumhyperoxydhydrat, wobei man einen Ueberschuss an Bariumhyperoxyd vermeidet und daran erkennt, dass falls derselbe vorhanden ein Tropfen der Mischung nach dem Ansäuern mit Salzsäure 2-fachchromsaures Kali bläut. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Mischung das Butyrylhyperoxyd entzogen, dessen ätherische Lösung man nacheinander mit verdünnter Salzsäure, wässriger Soda und Wasser wäscht und im Luftstrome verdunstet.

Oel, welches sich beim Erwärmen mit schwacher Explosion zersetzt. Löst sich wenig in Wasser; diese Lösung zeigt die oxydirenden Eigenschaften des Acetylhyperoxyds (*Suppl.* 296).

	Neben Chlorcalcium.		Brodie. Mittel.
16 C	96	55,17	55,16
14 H	14	8,05	8,28
8 O	64	36,78	36,56
$C^{16}H^{14}O^8$	174	100,00	100,00

* Buttersaures Iod (V, 249).

$3C^8H^7O^2,J,O^6$.

1. Vermischt man buttersaures Kali, Natron oder Zinkoxyd mit der äquivalenten Menge Chloriod, so wird unter Freiwerden von Wärme, indem der Geruch des Chloriods verschwindet, eine teigige Masse erhalten, welche neben Kochsalz das davon nicht trennbare buttersaure Iod hält. Sie entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure und Iod und lässt Butterpropylester übergehen [$2(3C^8H^7O^2,J,O^6) = 6CO^2 + 2J + 3C^6H^7O,C^8H^7O^3$], zerlegt sich mit überschüssigem Chloriod unter Bildung von Chlorpropylafer, mit Wasser in Iod, Iodsäure und Buttersäure, Weingeist erzeugt auch Buttervinester. — 2. Das durch directe Vereinigung von Unterchlorigsäure mit Butteranhydrid entstehende buttersaure Chlor, entwickelt beim Zumischen von Iod Chlorgas und scheidet buttersaures Iod als weissen Niederschlag ab. — 3. Leitet man in mit Iod gemischtes Butteranhydrid unterchlorige Säure bis zum Verschwinden des Iods, so erscheinen weisse Flocken von buttersaurem Iod, welche aus der Lösung in 60° warmen Essiganhydrid in weissen Nadeln anschiessen und sich nicht am Lichte verändern. Schützenberger (*Compt. rend.* 52, 135; *Ann. Pharm.* 120, 116; aus *Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris*, Strasbourg 1863, in *Lieb. Kopp* 1862, 248).

* Butyrooxybuttervinester (V, 249).

$C^{20}H^{18}O^8 = C^4H^5O,C^8H^6(C^8H^7O^2)O^5$.

H. Gal. *Compt. rend.* 63, 1089; *Krit. Zeitschr.* 10, 63.

Wird aus Monobrombuttervinester und buttersaurem Kali erhalten. Siedpunkt = 215°, durch Kalihydrat in Buttervinester und oxybuttersaures Salz zerlegbar.

* Schwefelbutyl (V, 249).

$C^{16}H^{18}S^2 = 2C^8H^9,S^2$.

Saytzeff. *Krit. Zeitschr.* 9, 66; 10, 359; *Ann. Pharm.* 139, 358.

Bildet sich bei 10-stündigem Erhitzen von Chlorbutylafer mit weingeistigem Schwefelkalium auf 100° und wird durch Wasser gefällt. — Knoblauchartig riechendes Oel von 0,849 spec. Gew. bei 0°, 176 bis 185° Siedpunkt. — Wird durch rauchende Salpetersäure in Schwefelbutyloxyd mit Spuren einer schwefelhaltigen Säure verwandelt. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			Saytzeff.
16 C	96	65,75	65,49
18 H	18	12,33	12,53
2 S	32	21,92	21,98
$C^{16}H^{18}S^2$	146	100,00	100,00

* Bibutylschwefeloxyd (V, 249).

$C^{16}H^{18}S^2O^2 = 2C^8H^9,S^2O^2$.

Saytzeff. *Ann. Pharm.* 139, 358; *Krit. Zeitschr.* 9, 66.

Wird durch Oxydation von Schwefelbutyl mit rauchender Salpetersäure wie die entsprechende Amylverbindung gebildet. Man erhält durch Verdünnen der salpetersauren Lösung mit wenig Wasser zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere Oelschicht, deren jede durch Neutralisiren mit Soda, Schütteln mit Aether und Verdunsten der Aetherlösung Bibutylschwefeloxyd liefert.

Dicke farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte zur krystallischen, unter 0° schmelzenden Masse erstarrt. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausgabe widrig riechenden Dampfes. — Wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Schwefelbutyl reducirt. — Löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure, durch Wasser fällbar, auch leicht in Weingeist und Aether.

	Im Vacuum.		Saytzeff.	
16 C	96	59,25	58,90 bis	56,54
18 H	18	11,11	11,21 „	10,83
2 S	32	19,75	19,80 „	18,32
2 O	16	9,89	10,09 „	14,31
$C^{16}H^{18}S^2O^2$	162	100,00	100,00	100,00

Hielt nach Saytzeff noch höhere Oxydationsproducte beigemengt.

Erythroglucin oder Erythrit (V, 252).

$C^8H^{10}O^8 = C^8H^6,4(O^2H)$. Vergl. VI, 300.

Lamy. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 232; *Lieb. Kopp* 1857, 505.
Berthelot. *Compt. rend.* 41, 452; *Chim. organ.* 2, 222; *Lieb. Kopp* 1855, 677.
O. Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 327; *Répert. Chim. pure* 4, 121; *Lieb. Kopp* 1861, 702.

DE LUYNES. *Compt. rend.* 55, 624; *Répert. Chim. pure* 4, 438; *Ann. Pharm.* 125, 252; *Lieb. Kopp* 1862, 479. — *Compt. rend.* 56, 803; *Par. Soc. Bull.* 5, 469; *Ann. Pharm.* 128, 330. — *Compt. rend.* 56, 1175; *Par. Soc. Bull.* 5, 496; *Ann. Pharm.* 129, 200; *Lieb. Kopp* 1863, 504. — *Compt. rend.* 58, 1089; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 3; *Ann. Pharm.* 132, 274. — *Compt. rend.* 59, 81; *Ann. Pharm.* 132, 355; ausführl. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 385; *Lieb. Kopp* 1864, 497.

STENHOUSE. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 266; *Ann. Pharm.* 125, 353; *Lieb. Kopp* 1863, 558.

LAMPARTER. *Ann. Pharm.* 134, 259; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 294; *Lieb. Kopp* 1865, 590.

LAMY bestätigt die VI, 300 nach R. WAGNER angenommene Einerleiheit seines Phycits mit Erythroglucin.

Bildung. Beim Kochen von Betapikroerythrin (VII, 1930) mit Barytwasser neben Betaorcin und Kohlensäure. MENSCHUTKIN. — Nicht beim Kochen von Orsellinvinester (VI, 290) mit Kalk, wie STENHOUSE früher angab. LAMPARTER. STENHOUSE (*Chem. Soc.* (2) 5, 224).

Darstellung. LUYNES erhitzt Erythrinsäure (VI, 297) im verschlossenen eisernen Gefässe bei Luftabschluss mit etwas weniger als der zur völligen Zersetzung nöthigen Menge Kalk 2 Stunden auf 150°, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, leitet Kohlensäure ein, filtrirt wieder und engt ein. Es scheidet sich zunächst Orcin, aus der Mutterlauge ein Gemenge von Orcin mit Erythroglucin ab, welches man durch Aether, worin das Erythroglucin unlöslich, trennt. Man löst in sehr wenig Wasser, setzt 1/3 Weingeist von 36° zu und lässt krystallisiren. — STENHOUSE (*Chem. Soc.* (2) 5, 222) trennt Orcin und Erythroglucin durch Kochen mit käuflichem Benzol, welches nur Orcin löst.

Eigenschaften. Ueber die Krystallform s. SCHABUS (*Bestimmung.* 26 *Lieb. Kopp* 1854, 627). Auch LAMY's Messungen bestätigen für Phycit die gleiche viergliedrige Form. Schmilzt gegen 112° zur farblosen Flüssigkeit, welche bei etwas stärkerem Erhitzen bis auf eine Spur Kohle völlig verdampft; sie lässt, in einer Retorte auf 200° erhitzt, etwas Wasser und unveränderten Erythrit übergehen, beim Kochen verändert sich ein etwas grösserer Theil, auch reducirt der zurückgebliebene Rest tartersaures Kupferoxydkali. LAMY. Geschmolzener und nahe zum Sieden erhitzter Erythrit wird beim Erkalten zur zähen amorphen Masse, welche erst beim Bewegen oder Stehen krystallisirt und sich dabei stark erhitzt. DE LUYNES.

Die VI, 300 angenommene Formel STRECKER's $C^8H^{10}O^8$ ist als feststehend zu betrachten. LAMY und BERTHELOT gaben der Formel $C^{12}H^{15}O^{12}$ den Vorzug. — Erythrit ist ein vieratomiger Alkohol = C^8H^6,H^4O^8. DE LUYNES.

Zersetzungen. *Zu* 1. Die Zersetzung beim *Erhitzen* erfolgt gegen 300°, wobei ein Theil verdampft. BERTHELOT. S. oben. — *Zu* 2. Wird durch Schmelzen mit *Kalihydrat* unter Bildung von Essigsäure (und Oxalsäure, DE LUYNES) und Entwicklung von Wasserstoff zerlegt: $C^8H^{10}O^8 + 2KO,HO = 2C^4H^3KO^4 + 2H + 4HO$. HESSE. — *Zu* 3. Rauchende *Salpetersäure*, welche man zu conc. wässrigem Erythrit fügt, erzeugt ausser Oxalsäure Erythroglucinsäure, LAMPARTER, *Vitriolöl* bildet Erythroschwefelsäure. HESSE.

5. Wird Erythrit in conc. wässriger Lösung mit *Platinschwarz* dem *Sauerstoff* dargeboten, so tritt Entzündung ein, bei Verdünnung werden Oxalsäure und eine der Mannitsäure (VII, 809) ähnliche Säure (Sell's Erythroglucinsäure) gebildet. de Luynes. — 6. *Iodphosphor* erzeugt aus Erythrit ein schweres Oel, aber verkohlt ihn meist. Berthelot. de Luynes. — *Hydriodsäure* von 1,99 spec. Gew. reducirt zu Hydriod-Butylen; schwächere Säure scheidet gleichfalls Iod ab, aber bildet Producte, welche sich mit Kali nicht völlig entfärben, beim Destilliren viel Iod abscheiden und meist verkohlen, aber durch Destilliren mit conc. Hydriodsäure meist noch in Hydriod-Butylen verwandelt werden. de Luynes. S. auch Stenhouse (*Ann. Pharm.* 125, 358). Das Hydriod wirkt in 2 Perioden: a. die Verbindung $C^8H^6J^4 = C^8H^{10}O^8 + 4HJ - 8HO$ erzeugend, welche dann b. durch überschüssige Hydriodsäure weiter verändert wird. $C^8H^6J^4 + 3HJ = C^8H^9J + 6J$. de Luynes. — 7. *Chlor* entwickelt im Sonnenlichte Salzsäure und bildet ein amorphes klebriges Product, *Chlorphosphor* wirkt ähnlich. de Luynes.

8. Bildet mit *Salzsäure* bei 100°, de Luynes, mit *Essigsäure*, *Benzocsäure* und *Stearinsäure* beim Erhitzen auf 200 bis 250°, mit *Tartersäure* bei 100° unter Austritt von Wasser esterartige Verbindungen. Berthelot.

a. *Salzsäure* bildet das Bichlorhydrin des Erythrit's $C^8H^8Cl^2O^4 = C^8H^{10}O^8 + 2HCl - 4HO$. — b. *Essigsäure* bildet neutralen, in Wasser und Weingeist sehr löslichen *Essigerythritester*, wie Acetin (*Suppl.* 729) darzustellen. Berthelot. Bei Anwendung von gleichen Atomen Erythrit und Essigsäure und 114-stündigem Erhitzen auf 150° gehen bis zu 69,5 Proc. der Säure in den Ester über. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 68, 261 und 361). de Luynes. — c. *Benzoesäure* erzeugt ein neutrales geruchloses schwach bitteres Harz, welches allmählich krystallisch wird, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst, 61,7 Proc. C, 5,7 H hält, durch Erhitzen mit weingeistiger Salzsäure in Benzoevinester und Erythrit zerlegbar. — Wird es mit 10 bis 15 Th. Benzoesäure nochmals auf 200° erhitzt, so entsteht eine feste neutrale Masse mit 70,9 Proc. C, 5,0 H. — d. *Stearinsäure* bildet ein farbloses neutrales Wachs mit 71,1 Proc. C, 11,0 H, durch Kalk in Erythrit und stearinsaures Salz zu zerlegen. Berthelot. Berthelot's Formeln mit $C^{12}H^{15}O^{12}$ für Erythrit sind nicht annehmbar. — Ueber Erythrotartersäure s. unten.

Die wässrige Erythritlösung wird vor dem Krystallisiren zum Syrup. Berthelot. Sie nimmt viel *Kalk* auf und gerinnt dann beim Erhitzen, auch fällt Weingeist die Kalkverbindung. Die gelöste Kalkmenge ist nicht proportional dem gelösten Erythrit, conc. Lösungen nehmen mehr Kalk auf als verdünnte. de Luynes. — Wässriger Erythrit färbt *Eisenchlorid* nicht. Hesse. — Erythrit löst sich in kochendem absoluten *Weingeist*. Berthelot.

* Erythroglucinsäure (V, 252).

E. Sell. *Compt. rend.* 61, 741; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 384; *Chem. Centr.* 1865, 1144; *Lieb. Kopp* 1865, 507.

Lamparter. *Ann. Pharm.* 134, 243; *Par. Soc.* (2) 5, 294; *Lieb. Kopp* 1865, 590.

Bildung und Darstellung. 1. Erwärmt man die Lösung von 30 Gr. Erythrit in 300 Gr. Wasser mit 20 Gr. Platinschwarz, welches vorher mit Bimsstein gemengt wurde, so verschwindet der Erythrit durch Bildung einer Säure, welche man aus der eingeengten Flüssigkeit mit nicht überschüssigem Bleiessig fällt. Indem man den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, die freigewordene Säure wieder in Bleisalz, dieses auf's Neue in die Säure umwandelt, wird nach 5- bis 6-maligem Wiederholen eine farblose Lösung erhalten, welche ohne Anwendung von Wärme verdunstet einen farblosen Syrup, endlich eine sehr zerfliessliche Krystallmasse lässt. Diese Säure wird auch neben Oxalsäure durch Salpetersäure aus Erythrit erzeugt; sie bildet fast nur lösliche Salze, ein unlösliches Silbersalz, welches sich rasch schwärzt, ein Bleisalz, dessen Zusammensetzung der Formel $2(C^8H^6Pb^2O^{10}) + PbO,HO$ entspricht. Sell.

2. Aus conc. warmem wässrigen Erythrit entwickelt rauchende Salpetersäure heftig und dauernd Stickoxydgas und Kohlensäure und erzeugt eine Säure, welche beim Verdunsten als amorphes Gummi bleibt. Sie bildet mit den Alkalien undeutlich krystallische leicht lösliche Salze, erzeugt in Essigsäure lösliche Niederschläge mit Baryt- und Kalkwasser, fällt Blei-, Zinn-, Quecksilber- und Silbersalze. — Das weisse amorphe Barytsalz wird aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak nicht wieder geschieden, das Bleioxydsalz, durch überschüssigen Bleiessig gefällt, hält bei 160° 61,3 Proc. Blei, der Formel $C^8H^6Pb^2O^{10}$ entsprechend (Rechn. = 60,7 Proc. Pb). Lamparter.

Barytsalz bei 100°.			Lamparter. Mittel.
8 C	48	16,61	15,92
8 H	8	2,77	2,67
2 Ba	137	47,40	47,60
12 O	96	33,22	33,81
$C^8H^6Ba^2O^{10} + 2Aq$	289	100,00	100,00

Das Salz verlor bei 180° 6,4 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. 6,23 Proc. HO).

* Erythroschwefelsäure (V, 252).

$C^{16}H^{14}S^6O^{28} = 2C^8H^7O^5,6SO^3$.

O. Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 329.

Erythroglucinschwefelsäure. Nur in Verbindung mit Basen bekannt. Entsteht aus 2 At. Erythrit und 6 At. Schwefelsäurehydrat unter Austritt von 12 At. Wasser.

Durch Auflösen von Erythrit in 20 bis 30 Th. Vitriolöl, Erwärmen der Lösung auf 60°, Verdünnen und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd werden erythroschwefelsaure Salze erhalten, deren Lösung man in der Wärme, zuletzt neben Vitriolöl verdunstet.

Barytsalz. — Halbkrystallische Masse, zum weissen Pulver zerreiblich. Neutral, in der Wärme schmelzbar, sehr hygroskopisch und löslich in Wasser.

Neben Vitriolöl.			Hesse.
16 C	96	13,98	14,5
17 H	17	2,47	3,3
3 Ba	205,8	29,96	29,1
6 S	96	13,98	
34 O	272	39,61	
$C^{16}H^{11}Ba^3S^6O^{28} + 6Aq$	686,8	100,00	

Die Formel ist sehr zweifelhaft. Kr.

Kalksalz. — Farbloser Syrup, welcher zur rissigen Masse eintrocknet. Sehr zerfliesslich. — Gibt bei 105° 9,9 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 9,98 Proc. HO) ab, aber schmilzt dabei und scheidet Gips ab.

		Bei 70°.		Hesse.
16	C	96	17,74	18,5
17	H	17	3,14	3,4
3	Ca	60	11,09	11,05
6	S	96	17,74	
34	O	192	50,29	
$C^{16}H^{11}Ca^3S^6O^{28} + 6Aq$		541	100,00	

Bleisalz. — Amorphe saure, in Wasser leicht lösliche Masse. Verliert bei 100° 7,5 Proc. Wasser, aber zersetzt sich dabei. — Die syrupdicke Lösung gesteht beim Uebergiessen mit Weingeist zu kleinen Nadeln, welche neben Vitriolöl 42,6 Proc. Blei halten, also das wasserfreie Salz sind. (Rechn. für $C^{16}H^{11}Pb^3S^6O^{28}$ = 42,26 Proc. Pb).

		Amorph.		Hesse.
16	C	96	11,33	11,6
23	H	23	2,72	2,9
3	Pb	311,1	35,57	35,6
6	S	96	11,33	11,1
40	O	320	39,04	38,8
$C^{16}H^{11}Pb^3S^6O^{28} + 12Aq$		846,1	100,00	100,0

* Bichlorhydrin des Erythrits (V, 252).

$C^8H^8Cl^2O^4 = C^8H^6,Cl^2,H^2O^4$.

de Luynes. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 406.

Wird durch 100-stündiges Erhitzen von Erythrit mit 12 bis 15 Th. rauchender Salzsäure auf 100° gebildet und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung neben Kalkkalihydrat. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen.

Kleine (aus Wasser dickere) gut ausgebildete Krystalle von bitterem Geschmack. Schmilzt bei 145°, giebt bei höherer Temperatur weisse Dämpfe aus und liefert im Glasrohr ein krystallisch erstarrendes Destillat. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether.

			de Luynes.
8	C	48	30,19	30,2
8	H	8	5,03	5,5
2	Cl	71	44,65	44,4
4	O	32	20,13	19,9
$C^8H^8Cl^2O^4$		159	100,00	100,0

Nitroerythroglucin (VI, 302). Stenhouse (*Chem. Soc.* (2) 1, 299; *Ann. Pharm.* 130, 302) bestätigt die VI, 302 angenommene Formel. Nitroerythroglucin wird durch weingeistiges Hydrothionammoniak zu Erythroglucin reducirt.

Sauerstoffkern $C^8H^6O^2$.

* Brenzitatraubensäure (V, 252).

$C^8H^6O^6 = C^8H^6O^2,O^4$.

Wilm. *Ann. Pharm.* 141, 37.

Bildet sich bei der trocknen Destillation von Itaweinsäure unter Austritt von Kohlensäure und Wasser. $C^{10}H^8O^{12} = C^8H^6O^6 + 2CO^2 + 2HO$.

Man erhitzt Itaweinsäure in der Retorte auf 125° und stärker, so lange noch ein farbloses Destillat erhalten wird und verdunstet dasselbe im Vacuum neben Vitriolöl, wo die Säure als zähe Masse bleibt. Sie riecht eigenthümlich sauer, verflüchtigt sich ohne Zersetzung, auch mit Wasserdämpfen, und löst sich leicht in Wasser.

Das *Barytsalz* ist eine amorphe glasige Masse.

	Bei 100°.		Wilm.
8 C	48	26,89	27,01
6 H	6	3,36	3,53
Ba	68,5	38,38	38,70
7 O	56	31,37	30,76
$C^8H^5BaO^6 + Aq$	178,5	100,00	100,00

Das *Bleioxydsalz*, aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Bleioxyd zu erhalten, ist eine blasige amorphe Masse, welche an der Luft zerfliesst. Hält 50,17 Proc. Blei, der Formel $C^8H^5PbO^{12}$ (Rechn. = 50,60 Proc. Pb) entsprechend.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Säure scheidet *Silbersalpeter* schon in der Kälte langsam Metall.

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist*.

Bernsteinsäure (V, 252).

$C^8H^6O^8 = C^8H^6O^2,O^6$.

Aethylenbernsteinsäure oder *Bicarbäthylensäure*.

Vorkommen. Im Thierkörper: In Echinococcenbälgen, Heintz (*Pogg.* 80, 114; *Lieb. Kopp.* 1849, 558); Bödeker (*Zeitschr. für ration. Medicin* 7, 137); in der Flüssigkeit einer Lebercyste, Bödeker (*Lieb. Kopp* 1856, 713); einer Hydrocele. W. Müller (*Zeitschr. für ration. Medicin* 8, 130). — In der Thymusdrüse des Kalbes, der Schilddrüse und Milz des Rindes. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 98, 28). Findet sich häufig oder constant in thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn und Blut, so beim Rinde, Pferde, Kaninchen und bei der Ziege. Im Hundeharn nach Fleisch- und Fettnahrung, wenig oder nicht bei Pflanzenkost. Der Harn mit Heu und Kleie gefütterter Kaninchen hält wenig Bernsteinsäure, reichlicher davon nach Zusatz von äpfelsaurem Kalk oder nach dem Genuss von Mohrrüben, welche Aepfelsäure halten. Benzoesäure und Chinasäure vermehren die Menge der Bernsteinsäure im Harn. Meissner u. Jolly (*Krit. Zeitschr.* 9, 130). — u. Shepard (*Untersuch. über das Entstehen der Hippurs.*, Hannover 1866).

Im fossilen Holz, Coniferenzapfen und Braunkohlen fand G. Reich (*N. Br. Arch.* 54, 155; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 499), im Marienbader

Mineralmoor Lehmann (*J. pr. Chem.* 65, 457), in dem zum Einweichen von Gerstenmalz benutzten Wasser Lermer (*Pharm. Viertelj.* 12, 4) Bernsteinsäure. — *Papaver somniferum* und *Escholtzia californica* halten Bernsteinsäure. Walz (*N. Jahrb. Pharm.* 15, 22).

Aus dem blühenden Kraut von *Chelidonium majus* erhielt Zwenger (*Ann. Pharm.* 114, 350; *Lieb. Kopp* 1860, 262) eine mit Bernsteinsäure vielleicht identische Säure, seine *Chelidoninsäure*. Er fällte die Chelidonsäure nach VI, 324 aus dem angesäuerten Absud mit Bleizucker und erhielt aus dem Filtrat durch nicht überschüssigen Bleiessig einen zweiten Niederschlag, bei dessen Zerlegung mit Hydrothion die Chelidoninsäure erhalten wurde. Sie ist durch Ausziehen mit kochendem Aether, Sublimiren und Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether zu reinigen. Chelidoninsäure bildet farblose harte klinorhombische Tafeln, welche bei etwa 195° schmelzen und leicht schon vor dem Schmelzen sublimiren. Sie hält 41,87 und 42,00 Proc. C, 5,41 und 5,56 H (Bernsteins. = 40,68 Proc. C, 5,09 H), woraus Zwenger die Formel $C^{14}H^{11}O^{13}$ berechnet. Sie bildet mit Salpetersäure Oxalsäure, fällt Silbersalze weiss krystallisch, fällt Bleizucker nicht, Bleiessig weiss krystallisch, welcher Niederschlag sich in Säuren und überschüssigem Bleiessig löst und 65,9 Proc. Bleioxyd (bernsteins. Bleioxyd = 69,13 Proc. PbO) hält. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. — W. Engelhardt (*Krit. Zeitschr.* 1860, 671; *Lieb. Kopp* 1860, 263) erhielt nach Zwenger's Weise einen sauren Syrup, aus welchem Aether Aepfelsäure aufnahm, Walz (*N. Jahrb. Pharm.* 15, 22) erhielt nur Bernsteinsäure. Ich selbst erhielt aus Chelidonium saure leicht sublimirbare Krystalle, deren Schmelzpunkt höher als der der Bernsteinsäure lag, welche aber im Verhalten gegen Salpetersäure, gegen Bleizucker und gegen Aether mit der Bernsteinsäure übereinkamen. Kr.

Bildung. Zu 1. Die durch Oxydation des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum* entstehende Säure ist wohl Cuminsäure (VII, 143). — Zu 2. Bei der Oxydation organischer Verbindungen durch Salpetersäure. Aus den Fetten werden so erhalten von Säuren der Bernsteinsäurereihe zunächst nur Korksäure, Azelaïnsäure (VII, 1501) und Sebacylsäure (VII, 448), erst durch Oxydation der Sebacylsäure werden Bernsteinsäure und Adipinsäure, durch Oxydation der Azelaïnsäure wird Bernsteinsäure gebildet. Arppe (*Chem. Centr.* 1865, 193 und 209). S. auch VII, 1489. — Bei Oxydation von Paraffin (VII, 2139) erhielt Hofstätter Bernsteinsäure. — Buttersäure liefert nach Dessaignes (*Compt. rend.* 30, 50), nicht nach Claus, beim Kochen mit Salpetersäure Bernsteinsäure. S. *Suppl.* 788. Die schwarze Masse, welche Brom bei 210° aus Buttersäure erzeugt, hält Bernsteinsäure. Frifdel u. Machuca (*Compt. rend.* 52, 1027; *Ann. Pharm.* 120, 279). Aus der Rohfaser der Gräser erzeugt Salpetersäure Bernsteinsäure. Meissner u. Shepard.

Bei der Oxydation von Baldriansäure oder Baldrianvinester mit übermangansaurem Kali werden Bernsteinsäure und Essigsäure gebildet. Phipson (*Chem. Soc.* 15, 141; *Chem. Centr.* 1862, 877). Beim Kochen von Benzoesäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entsteht etwas Bernsteinsäure, welche aber selbst weiter oxydirt wird. Meissner u. Shepard (*Untersuchungen über d. Entst. d. Hippursäure*, Hannover 1866, 37).

Die aus arabischem Gummi oder aus Milchzucker beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehenden Producte halten Bernsteinsäure,

Hlasiwetz u. Barth (*Ann. Pharm.* 138, 76); welche Säure auch aus Glucosiden, z. B. aus Carminsäure durch Kalihydrat erzeugt wird. Hlasiwetz u. Grabowski (*Ann. Pharm.* 141, 340). So entsteht diese Säure auch aus Tannenholz und aus der durch Kochen von Tannenholz mit Salzsäure sich bildenden Lignose. J. Erdmann.

Zu 3. Bei der Weingährung des Zuckers (VII, 709), daher auch der Wein Bernsteinsäure hält. Pasteur. S. auch VII. 709. Bei der Umwandlung von Weingeist in Essigsäure durch Luft unter dem Einflusse von *Mycoderma aceti* als constant auftretendes Product. Pasteur (*Par. Soc. Bull.* 1862, 52; *Lieb. Kopp* 1862, 477).

Bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung gehen bei Sommerwärme in bernsteinsaures Salz über: neutraler und saurer äpfelsaurer Kalk und Kali, asparaginsaures Kali oder Kalk, fumarsaurer, maleïnsaurer und akonitsaurer Kalk. Asparagin geht zunächst in asparaginsaures Ammoniak, dann in bernsteinsaures über, so auch der Körper aus dem Samen der Leguminosen, welcher beim Keimen Asparagin bildet, daher Erbsenmehl bernsteinsauren Kalk liefert. Dessaignes (*Compt. rend.* 31, 432; *J. pr. Chem.* 51, 247).

4. Durch andere Reductionsprocesse: Aus Aepfelsäure oder aus Tartersäure, welche dabei zunächst in Aepfelsäure übergeht, durch Erhitzen mit conc. wässriger Hydriodsäure oder mit Wasser und Zweifach-Iodphosphor. R. Schmitt (*Ann. Pharm.* 114, 106). Dessaignes (*Compt. rend.* 50, 759; *Ann. Pharm.* 115, 134). Bild. aus Aepfelsäure: $C^8H^6O^{10} + 2HJ = C^8H^6O^8 + 2HO + 2J$; — aus Tartersäure: $C^8H^6O^{12} + 4HJ = C^8H^6O^8 + 4HO + 4J$. — Die aus Tartersäure entstehende Monochlormaleïnsäure, Perkin (*Ann. Pharm.* 129, 373), die aus Aepfelsäure entstehende Monobrombernsteinsäure und die aus Bibrombernsteinsäure entstehende Monobromäpfelsäure werden durch Natriumamalgam zu bernsteinsaurem Salz. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 21; *Suppl.* 1, 362).

Fumarsäure wird durch Zink bei Gegenwart von Alkali, Fumarsäure und Maleïnsäure werden durch Natriumamalgam oder conc. wässrige Hydriodsäure in Bernsteinsäure verwandelt, im letzteren Falle geht die Maleïnsäure vorher in Fumarsäure über. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 129). Auch bei der electrolytischen Zersetzung der Fumarsäure tritt Bernsteinsäure auf. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 85).

Die aus Benzol erzeugte Trichlorphenomalsäure, $C^{12}Cl^3H^7O^{10}$, bildet bei ihrer Zersetzung mit Hydriod, oder mit Zinn und Salzsäure Bernsteinsäure. Carius (*Krit. Zeitschr.* 10, 74).

5. Durch Zerlegung von Cyanverbindungen: Aus Zweifach-Cyanvine beim Kochen mit Kalilauge, Simpson, Geuther, auch beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Salzsäure. Simpson. S. *Suppl.* 254. — Durch Erhitzen von Chlormonochloräthyl [dem Bichlorvinafer (*Suppl.* 194; IV, 693) dieses Handbuches] mit Cyankalium und Weingeist auf 240° wird eine Cyanverbindung gebildet, welche mit Kalilauge Bernstein-

säure erzeugt. Erlenmeyer u. Mühlhäuser (*Krit. Zeitschr.* 10, 593). Simpson (*Compt. rend.* 65, 351; *Krit. Zeitschr.* 10, 673). Also liefert diese Reaction ein und dieselbe Säure, mag man von einer Aethylenverbindung (dem Zweifach-Chlorvine) oder von einer Aethylidenverbindung (dem Bichlorvinafer ausgehen. — Die aus Betachlorpropionsäure durch Erhitzen mit Cyankalium entstehende Betacyanpropionsäure bildet beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure. Aber die in gleicher Weise nach H. Müller (*Ann. Pharm.* 131, 350) aus Chlorpropionsäure entstehende Säure ist, da sie bei 130° schmilzt, sich in 5,4 Th. kaltem Wasser löst und Eisenchlorid nicht fällt, keine (Aethylen-) Bernsteinsäure, sondern Bicarbäthylidensäure. Wichelhaus (*Krit. Zeitschr.* 10, 247.)

Ueber Darstellung von Bernsteins. aus dem äpfelsauren Kalk der Vogelbeeren s. Kohl (*N. Br. Arch.* 84, 257; *Lieb. Kopp* 1855, 466).

Eigenschaften. Spec. Gew. der kryst. Säure = 1,552 bei Mittelwärme. Bödeker (*Lieb. Kopp* 1860, 17). Sie schmilzt bei 180° Schmitt, 180°5 Carius, 175 bis 180° Arppe. Sublimirt schon bei 100° im Wasserbade. Arppe (*Ann. Pharm.* 115, 143).

Spec. Gew. der *sublimirten Säure* (V, 257) = 1,529 bei Mittelwärme. Bödeker. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 148) betrachtet diese Säure (= $C^8H^5O^7$) als eine durch Vereinigung von 2 At. Bernsteins. unter Austritt von 2 At. Wasser gebildete *Bisuccinsäure* = $C^{16}H^{10}O^8,O^6$.

Zersetzungen. 1. Conc. wässriges bernsteinsaures Natron entwickelt bei der *Electrolyse* am — Pol Wasserstoff, an + Pol Kohlensäure und Vinegas, dem sich bald bis zum Verschwinden des Vinegases steigende Mengen Sauerstoff beimengen. Also $C^4H^4,C^4O^8Na^2$ (bernsteins. Natron) + H^2O^2 = C^4H^4 + $2C^2O^4$ + Na^2O^2 + 2H. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 79). Gegen Kolbe (*Ann. Pharm.* 113, 244), welcher Methyloxyd zu erhalten glaubte. — 2. Die alkalische Lösung wird durch *Ozon* unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 125, 216). — 3. Die Säure entwickelt beim Kochen mit *Bleihyperoxyd* und verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure. Meissner u. Shepard. — 4. Ihre 5-procentige wässrige Lösung bei Gegenwart ihres *Uranoxydsalzes* dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird grün, entwickelt Kohlensäure und scheidet bernsteinsaures Uranoxyd (Uranoxydul? Kr.) als grünes Pulver ab, sie wird dann farblos und hält Propionsäure. Seekamp (*Ann. Pharm.* 133, 253). — 5. Wird durch *Wasserstoff* im Entstehungszustande nicht verändert, namentlich nicht durch Zink, welches sich zu bernsteinsaurem Salz löst, nicht durch Natriumamalgam, welches auf die wässrige alkalische oder saure Lösung, Claus (*Ann. Pharm.* 141, 50); nicht durch Natrium, welches auf die weingeistige Lösung einwirkt. Kämmerer (*Krit. Zeitschr.* 9, 709). Dagegen glaubt Church (*Ann. Pharm.* 130, 53) Bernsteinsäure durch lang dauernde und kräftige Einwirkung von Zink und Schwefelsäure in Buttersäure oder Butylmilchsäure übergeführt zu haben. — 6. Conc. wässriges *Hydriod* von 1,9 spec. Gew. bildet bei 275° Butylwasserstoff neben etwas Wasserstoff. Berthelot (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 62). — 7. Wird

durch Erhitzen mit *Brom* und Wasser in Mono- oder Bibrombernsteinsäure verwandelt; trockne Bernsteinsäure bildet mit Brom andere Producte, bernsteinsaures Silberoxyd erzeugt Bromsilber und Bernsteinsäure, aber kein bromhaltiges Product. Kekulé. Die Bildung der Bibrombernsteinsäure ist weniger von der Menge des Broms wie von der des Wassers abhängig, auch bei überschüssiger Bernsteinsäure wird, falls wenig Wasser zugegen, Bibrombernsteinsäure erzeugt, während der Rest der Bernsteinsäure unverändert bleibt. Kekulé (*Ann. Pharm.* 117, 120). Daneben entstehen Bibrommaleïnsäure, Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 1). Carius (*Ann. Pharm.* 129, 6) sah als Nebenproducte Kohlensäure und etwas nach Bromvine riechendes schweres Oel auftreten, vielleicht $C^4H^3Br^3$. — 8. *Fünffach-Chlorphosphor* erzeugt Bernsteinanhydrid, Chlorphosphorsäure und Salzsäure; oder wenn er zu 2 At. einwirkt, Chlorsuccinyl und ein 2. Atom Chlorphosphorsäure. Gerhardt u. Chiozza (*Compt. rend.* 36, 1050). — 9. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat*, bis entzündliches Gas auftritt, wird essigsaures Salz gebildet, Erhitzen mit *Kalkhydrat* erzeugt meist Essigsäure oder Kohlensäure neben kleinen Mengen Propionsäure. Kolbe (*Ann. Pharm.* 119, 173). Beim Destilliren mit Baryt sublimirt die meiste Bernsteinsäure unverändert, doch werden auch Gase entwickelt, welche sich zum Theil in Brom lösen. Riche (*N. Ann. Chim. Phys.* 59, 443). — 10. Bei der *Gährung*, welche mit wässrigem Mandelkleiauszug vermischte bernsteinsaure Alkalien am warmen Orte erleiden, wird kohlensaures Salz, zu einem gewissen Zeitpunkt auch essigsaures und buttersaures Salz erzeugt. Buchner (*Ann. Pharm.* 78, 203).

Die Säure geht in den Harn über, ohne dessen Menge an Hippursäure zu steigern, als Bernsteinsäure, die Menge der vorhandenen vermehrend, oder zu Kohlensäure oxydirt. Meissner u. Shepard (*Unters. über das Entstehen der Hippurs*). S. auch VIII, 396).

Verbindungen. — *Bernsteinsaures Ammoniak.* — Spec. Gew. des neutralen Salzes bei Mittelwärme = 1,367. Bödeker (*Lieb. Kopp* 1860, 17).

Bernsteinsaures Natron. — a. *Neutrales.* — Die scheinbar rhomboïdischen Säulen (V, 259) mit 12 At. Wasser sind zwei- und eingliedrig. Rammelsberg. Wird aus der conc. wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt. Löst sich nicht in absolutem Weingeist. Heintz (*Pogg.* 108, 87). — b. *Saures.* Ausser den sechsfach-gewässerten Krystallen (V, 260), welche 2- und 1-gliedrige Combinationen sind, und vor denselben werden durchsichtige eingliedrige Zwillingskrystalle erhalten, welche bis 200° nicht an Gewicht verlieren und 22,08 Proc. Natron halten. Rammelsberg (*Pogg.* 94, 521).

Ueber die Krystallformen des *Strontian-*, *Kobalt-* und *Nickeloxydulsalzes* s. Handl (*Wien. Acad. Ber.* 32, 254; *Lieb. Kopp* 1859, 279).

Bernsteinsaure Yttererde. — *Halb.* — Das klare Gemisch von bernsteinsaurem Ammoniak mit essigsaurer Yttererde scheidet beim Kochen halbsaures Salz als Krystallpulver aus, welches sich

sehr wenig in kaltem und heissem Wasser, nicht in verdünnten Säuren und Salmiak löst. Popp (*Ann. Pharm.* 131, 200).

	Lufttrocken.		Popp.
$C^8H^4O^6$	100	47,39	47,37
2 YO	84	39,81	39,84
3 HO	27	12,80	12,79
$C^8H^4Y^2O^8 + 3Aq$	211	100,00	100,00

Bernsteinsaures Kadmiumoxyd (V, 265). — Kohlensaures Kadmiumoxyd löst sich in wässriger Bernsteinsäure und scheidet dann körnig-krystallischen Niederschlag ab, welcher sich nicht in Wasser und Weingeist löst und 48,6 Proc. Cd hält ($C^8H^4Cd^2O^8$ = 49,1 Proc. Cd). Ein saures Salz wird nicht erhalten. Schiff (*Ann. Pharm.* 104, 326).

Bernsteinsaures Bleioxyd. — Das überbasische Salz *a* (V, 266) = $C^8H^4Pb^2O^8 + 4PbO$ wird durch Kochen von 2 Gr. bernsteinsaurem Kali mit 180 Gr. Bleiessig, oder nach Fehling's Weise erhalten. Es verliert bei 200° nicht an Gewicht und zersetzt sich dann. Krug (*Zeitschr. ges. Naturw.* 18, 230). — Spec. Gew. des halbsauren Bleisalzes = 3,80. Bödeker.

Bernsteinsaures Ammoniak, nicht aber die freie Säure fällt *Kupfervitriol* blau. Arppe.

Bernsteinsaures Kupferoxyd-Ammoniak. — $C^8H^4Cu^2O^8 + 2NH^3$. Die Lösung von bernsteinsaurem Kupferoxyd in wässrigem Ammoniak lässt beim Verdunsten in ammoniakhaltiger Luft kleine dunkelviolette glänzende Krystalle, welche 32,23 Proc. Kupferoxyd (Rechn. = 32,26 Proc. CuO) halten und mit Wasser blaue Flocken einer ammoniakärmeren Verbindung abscheiden. H. Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 45).

Spec. Gew. des *Silbersalzes* = 3,518 bei Mittelwärme. Bödeker.

Bernsteinsaurer Harnstoff. — $2C^2N^2H^4O^2, C^8H^6O^8$. Glasglänzende sechsseitige Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. Loschmidt (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 656).

Bernsteinsäure wird ihrer wässrigen Lösung durch Schütteln mit *Aether* entzogen. Claus. Hlasiwetz.

Bernsteinschwefelsäure (V, 271). $C^8H^6O^8, 2SO^3$. — Bildet sich bei der Oxydation von Monosulfoäpfelsäure mit stark verdünnter und nicht überschüssiger Salpetersäure, auch so neben Schwefelsäure und Oxalsäure, welche Säuren mit conc. überschüssiger Salpetersäure allein erhalten werden. — Man vermischt in 20 Th. Wasser gelöste Monosulfoäpfelsäure mit 2 At. Salpetersäure, engt bei 60 bis 80°, jedoch nicht völlig ein, verdünnt, neutralisirt theilweis mit kohlensaurem Bleioxyd, fällt aus dem Filtrat das Blei mit Hydrothion, dampft bei 40° auf ein kleines Volum ein und schüttelt wiederholt mit Aether, welcher die Säure aufnimmt. Carius (*Ann. Pharm.* 129, 9).

* Succinschwefelsäure (V, 273).

$C^8H^6S^2O^{14} = C^8H^6O^8,2SO^3$.

Kämmerer u. Carius. *Ann. Pharm.* 131, 167; *Lieb. Kopp* 1864, 376.

Bildung u. Darstellung. Beim Einwirken von Chlorsuccinyl auf schwefelsaures Silberoxyd wird zunächst die anhydridartige Verbindung $C^8H^4S^2O^{12}$ erhalten, welche mit Wasser Succinschwefelsäure bildet. — Man erhitzt ein Gemenge von 1 At. schwefelsaurem Silberoxyd mit viel Glaspulver mit 1 At. Chlorsuccinyl einige Stunden auf 130° und zieht mit Wasser aus. Aus der verdünnten Lösung fällt in Antheilen zugesetzter Silbersalpeter nacheinander Chlorsilber (wenigstens dann, wenn nicht alles Chlorsuccinyl zersetzt war), gelbes succinschwefelsaures Silberoxyd und endlich, indem die Fällung weiss wird, bernsteinsaures Silberoxyd. Man sondert den mittleren gelben Niederschlag, zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Vacuum.

Zerfliessliche Krystallmasse, deren wässrige Lösung in der Wärme Bernsteinsäure und Schwefelsäure erzeugt. — Fällt Bleizucker und Silbersalpeter, salzsauren Baryt erst nach Zusatz von Ammoniak. — Das lebhaft gelbe amorphe *Silbersalz* wird am Lichte grün und schwarz, es löst sich in Ammoniak und Salpetersäure.

	Im Vacuum.	Kämmerer u. Carius.	
$C^8H^3O^{14}$	163	31,43	
2 S	32	6,16	5,83
3 Ag	324	62,41	62,50
$C^8H^3Ag^3O^8,2SO^3$	519	100,00	

* Aetherbernsteinsäure (V, 274).

$C^{12}H^{10}O^8 = C^4H^6O^2,C^8H^4O^6$.

Heintz. *Pogg.* 108, 70; *J. pr. Chem.* 78, 149; *Chim. pure* 2, 29; *Lieb. Kopp* 1859, 279.

Bildung. Beim Kochen von Bernsteinanhydrid mit Weingeist oder beim Zerlegen von Bernsteinvinester mit 1 At. Baryt.

Man kocht Bernsteinanhydrid am Rückflusskühler mit absolutem Weingeist, verjagt den meisten Weingeist, vermischt mit Wasser, beseitigt den sich ausscheidenden Bernsteinvinester, neutralisirt die Lösung mit Baryt und verdunstet. Beim Auskochen mit absolutem Weingeist bleibt bernsteinsaurer Baryt ungelöst, während ätherbernsteinsaures Salz in Lösung geht, welches man krystallisiren lässt, mit der nicht völlig genügenden Menge Schwefelsäure im Vacuum verdunstet und mit Aether auszieht. Es bleiben schwefelsaurer mit ätherbernsteinsaurem Baryt zurück, durch Verdunsten des Filtrats wird die Aetherbernsteinsäure gewonnen.

Farbloser und geruchloser dünner Syrup, ohne Zersetzung destillirbar. — Entzündlich, brennt mit wenig leuchtender Flamme. — Löst sich nach allen Verhältnissen in *Wasser*. Die ätherbernsteinsauren *Salze* sind sämmtlich wasserfrei.

Aetherbernsteinsaures Kali. — Aus dem Barytsalz und schwefelsaurem Kali. Man verdunstet, löst in absolutem Weingeist und fällt

mit Aether. Der sich abscheidende Syrup wird neben Vitriolöl zur weissen amorphen Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst.

			Heintz.
12 C	72	39,10	39,03
9 H	9	4,89	4,85
7 O	56	30,41	30,18
KO	47,1	25,60	25,94
$C^{12}H^9KO^8$	184,1	100,00	100,00

Natronsalz. — Die mit Aether bis zur Trübung vermischte weingeistige Lösung setzt lange zarte Nadeln ab, welche sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Neutral. Zerlegt sich in der Hitze in Bernsteinvinester und bernsteinsaures Salz.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	42,81	42,63
9 H	9	5,35	5,44
7 O	56	33,29	33,41
NaO	31	18,55	18,52
$C^{12}H^9NaO^8$	168	100,00	100,00

Barytsalz. — Kleine mikroskopische schiefe rhombische Säulen und Tafeln. Löst sich leicht in Wasser, auch in kochendem ohne Zersetzung. Löst sich in kaltem und kaum reichlicher in heissem Weingeist.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	33,72	33,51
9 H	9	4,22	4,18
7 O	56	26,23	26,45
BaO	76,5	35,83	35,86
$C^{12}H^9BaO^8$	213,5	100,00	100,00

Kalksalz. — Wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Syrup gefällt, welcher im Vacuum zum amorphen Gummi erhärtet und an feuchter Luft wieder zerfliesst.

			Heintz.
12 C	72	43,60	43,46
9 H	9	5,45	5,27
7 O	56	33,91	33,90
CaO	28	17,04	17,37
$C^{12}H^9CaO^8$	165	100,00	100,00

Magnesiasalz. — Aus dem Barytsalz und schwefelsaurer Magnesia. Die nur schwierig durch Aether fällbare weingeistige Lösung lässt beim Verdunsten ein farbloses zerfliessliches Gummi, welches schwierig trocken erhalten wird. — Das *Manganoxydulsalz* ist ein röthliches amorphes Gummi.

Zinkoxydsalz. — Wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als feines weisses Pulver gefällt, durch Verdunsten der wäss-

rigen Lösung in zarten Blättern erhalten. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

			Heintz.
12 H	72	40,56	40,52
9 C	9	5,07	5,16
7 O	56	31,55	31,35
ZnO	40,6	22,82	22,97
$C^{12}H^9ZnO^8$	177,6	100,00	100,00

Kupferoxydsalz. — Krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum in blaugrünen Tafeln und Säulen, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist lösen.

	Krystalle.		Heintz.
12 C	72	40,76	40,36
9 H	9	5,09	5,09
7 O	56	31,70	32,09
CuO	39,7	22,45	22,46
$C^{12}H^9CuO^8$	176,7	100,00	100,00

Silbersalz. — Weisser pulvriger Niederschlag, welcher sich nach dem Trocknen nicht am Lichte schwärzt. — Löst sich etwas in kochendem Wasser und Weingeist, ohne beim Erkalten zu krystallisiren.

			Heintz.
12 C	72	28,46	28,30
9 H	9	3,56	3,64
8 O	64	25,29	25,20
Ag	108	42,69	42,86
$C^{12}H^9AgO^8$	253	100,00	100,00

Aetherbernsteinsäure löst sich nach jedem Verhältniss in *Weingeist* und *Aether*.

* Bernsteinvinester (V, 274).

$C^{16}H^{14}O^8 = 2C^4H^5O,C^8H^4O^6$.

Bildet sich neben Aetherbernsteinsäure beim Kochen von Bernsteinanhydrid mit Weingeist. Heintz (*Pogg.* 108, 82). Beim Einwirken von Chlorsuccinyl auf Weingeist. Gerhardt u. Chiozza (*Compt. rend.* 36, 1050).

Spec. Gew. 1,0475 bei $25^0$5, = 1,0718 bei 0^0. Siedpunkt = $217^0$3 bei 0,7482 M. Druck. Kopp, = $217^0$4 bei 0,7385 M. Druck. Carius (*Krit. Zeitschr.* 10, 74).

Ueber Fehling's Substanz aus Bernsteinvinester und Kalium (V, 275) s. Geuther's Bemerkungen (*N. Br. Arch.* 125, 213; *Lieb. Kopp* 1865, 389).

Kocht man Bernsteinvinester mit Zink und Iodvinafer 12 Stunden am Rückflusskühler bei Luftabschluss, so wird, indem der Iodvinafer verschwindet, eine gefärbte dickflüssige Masse gebildet, welche bei fortgesetztem Erhitzen 10 Stunden lang entzündliches Gas, wohl Aethyl, entwickelt. Es bleibt ein grünbraunes pflasterartiges Product, in welchem Claus eine Iodzink haltende

Zinkmonäthylverbindung annimmt, und welches folgendes Verhalten zeigt. Es bläht sich an der Luft durch Gasentwicklung auf und bedeckt sich mit einer Kruste von Zinkoxyd und Iodzink. Es entwickelt mit Wasser übergossen Wasserstoff, setzt Zink, Zinkoxyd und basisch Iodzink ab und bildet eine braune wässrige Lösung, welche stechenden Geruch ausgibt, aber an Aether nur Bernsteinvinester abgibt, welcher auch beim Destilliren mit Wasser übergeht. Zieht man die nicht mit Wasser behandelte Masse mit Aether aus, so geräth derselbe ins Sieden, lässt Zink, basisch Iodzink und wenig bernsteinsaures Zinkoxyd zurück und nimmt ein gelbes heftig riechendes Gummi auf, welches nicht destillirbar ist und sich mit Wasser in Iodzink, Zinkoxydhydrat und Bernsteinvinester zerlegt. So wirkt 1 At. Bernsteinvinester auf 2 At. Iodvinafer, aber auch bei Anwendung gleicher Atome, oder der Atomverhältnisse 1 zu 4 werden ähnliche Resultate erhalten, nur dass bei mehr Iodvinafer mehr Aethyl entweicht. Claus (*Ann. Pharm.* 141, 50).

* Biäthylsuccinyl (V, 276).

$C^{16}H^{14}O^4 = 2C^4H^5,C^8H^4O^4$.

Aethylenbiäthylaceton.

Durch Eintropfen von Zinkäthyl in eine Lösung von Chlorsuccinyl in Benzol. — Gelbe dünne Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, nicht unzersetzt siedet und sich nicht mit 2-fach-schwefligsauren Alkalien verbindet. Löst sich leicht in Weingeist und Aether. Wischin (*Ann. Pharm.* 143, 262).

			Wischin.
16 C	96	67,61	67,3
14 H	14	9,86	9,7
4 O	32	22,53	23,0
$C^{16}H^{14}O^4$	142	100,00	100,0

* Aethylenbernsteinsäure (V, 276).

$C^{12}H^{10}O^{10} = C^4H^4O^2,C^8H^6O^8$.

Lourenço. *Par. Soc. Bull.* 13. Jan. 1860, 123; *Compt. rend.* 50, 607; *Ann. Pharm.* 115, 358; *Lieb. Kopp* 1860, 440.

Succinoäthylensäure. — Entsteht aus Glycol und Bernsteinsäure unter Austritt von 2 At. Wasser.

Bernsteinsäure löst sich erst beim Erwärmen in Glycol, welche Lösung zum dickflüssigen sauren Syrup erkaltet. Wird derselbe mit wenig Weingeist und darauf mit sehr viel Aether vermischt, so fällt unverbundene Bernsteinsäure nieder, das Filtrat kann durch Erhitzen, zuletzt auf 200° von Weingeist, Aether und überschüssigem Glycol befreit werden. Es bleibt Aethylenbernsteinsäure als klare Flüssigkeit, welche gegen 300° in Bernsteinglycolester und Wasser zerfällt.

			Lourenço. Mittel (4).
12 C	72	44,44	44,43
10 H	10	6,16	6,27
10 O	80	49,40	49,30
$C^4H^4O^2,C^8H^6O^8$	162	100,00	100,00

Löst sich in *Wasser*. — Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung fällt *Silbersalpeter* käsige Gallerte, welche sich leicht in Säuren löst, wohl ein Gemenge von 1-fach- und halbsaurem Silbersalz.

	Einfach.		Lourenço. Neben Vitriolöl.			Halb.	
12 C	72	26,75	20,59	21,57	12 C	72	19,15
9 H	9	3,72	2,42	2,58	8 H	8	2,12
Ag	108	40,15	54,48	51,79	2 Ag	216	57,44
10 O	80	29,38	22,51	24,06	10 O	80	20,29
$C^{13}H^8AgO^{10}$	269	100,00	100,00	100,00	$C^{12}H^8Ag^2O^{10}$	376	100,00

Die Säure löst sich wenig in *Aether*, leicht bei Gegenwart von etwas *Weingeist*.

* Bernsteinglycolester (V, 276).

$C^{12}H^8O^8 = C^4H^4O^2,C^8H^4O^6$.

Lourenço. *Par. Soc. Bull.* 13. Jan. 1860, 125; *Ann. Pharm.* 115, 358.

Wird durch Erhitzen von Aethylenbernsteinsäure auf 300° gebildet, wobei Wasser fortgeht und der Rückstand beim Erkalten krystallisch erstarrt. Man beseitigt beigemengte Bernsteinsäure durch Umschmelzen unter heissem Wasser, presst und trocknet bei 160°. — Neutral, schmilzt gegen 90° und zersetzt sich beim Destilliren. Löst sich in kochendem Weingeist und schiesst beim Erkalten in sehr kleinen Krystallen an. Löst sich nicht in Wasser und Aether.

			Lourenço.
12 C	72	50,00	49,43
8 H	8	5,56	5,80
8 O	64	44,44	44,77
$C^4H^4O^2,C^8H^4O^6$	144	100,00	100,00

* Succinylomilchvinester (V, 276).

Wurtz u. Friedel. *Compt. rend.* 52, 1067; *Ann. Pharm.* 119, 375; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 120.
Wislicenus. *Ann. Pharm.* 133, 262.

1. *Halb-Succinylomilchvinester*. — $C^{28}H^{22}O^{16} = 2C^4H^5O,C^{12}H^8(C^8H^4O^4)O^{10}$. Man vermischt 1 At. Chlorsuccinyl mit 2 At. Milchvinester, erhitzt, nachdem die freiwerdende Salzsäure entwichen, eine Stunde auf 100° und entfernt den unzersetzt gebliebenen Milchvinester durch Erhitzen im Luftstrome auf 170°. $C^8H^4O^4,Cl^2 + 2(C^4H^5O.C^6H^5O^5) = C^{28}H^{22}O^{16} + 2HCl$. Wislicenus.

Aus einem Gemenge von halb-bernsteinsaurem Kali, Chlorpropionvinester und Weingeist scheidet sich nach mehrtägigem Erhitzen auf 200° Chlorkalium, auch wird bei der gebrochenen Destillation des entstandenen Products ausser Milchvinester und Bernsteinvinester wenig einer zwischen 250 und 270° siedenden Flüssigkeit erhalten, welche *Diäthyl-dilactosuccinyläther* ist. Wurtz u. Friedel.

Schwach gelbes Oel, welches bei 0,73 Meter Druck gegen 300 bis 304° unter einiger Zersetzung siedet, sich nicht mit Wasser, aber mit Aether mischt. WISLICENUS.

			WISLICENUS. Mittel.	WURTZ u. FRIEDEL.	
28 C	168	52,83	52,39	52,33	54,36
22 H	22	6,92	6,93	7,42	7,76
16 O	128	40,25	40,68	40,25	37,88
$2C^4H^5O,C^{20}H^{12}O^{14}$	318	100,00	100,00	100,00	100,00

2. *Aethylsuccinylomilchvinester.* — *Lactosuccinate diéthylique.* — $C^{22}H^{18}O^{12} = C^4H^5O,C^6H^4(C^4H^5O,C^8H^4O^5)O^5$. Wird durch Erhitzen von Chlorpropionvinester mit weingeistigem ätherbernsteinsauren Kali auf 140° erhalten. $C^4H^5O,C^6H^4ClO^3 + KO,C^4H^5O,C^8H^4O^6 = KCl + C^{22}H^{18}O^{12}$.

Im Wasser unlösliches Oel von 1,119 spec. Gew. bei 0°, 280° Siedpunkt. Wird durch Kali in Bernsteinsäure, Milchsäure und Weingeist zerlegt. WURTZ u. FRIEDEL.

		WURTZ u. FRIEDEL.	
22 C	132	53,65	53,49
18 H	18	7,31	7,34
12 O	96	39,04	39,17
$C^4H^5O,C^{18}H^{13}O^{11}$	246	100,00	100,00

Bernsteinanhydrid (V, 276).

$C^8H^4O^6 = C^8H^4O^4,O^2$.

Bildung. Beim Einwirken von 1 At. Chlorphosphor auf Bernsteinsäure. $C^8H^6O^8 + PCl^5 = C^8H^4O^6 + PCl^3O^2 + 2HCl$. GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 290). Auch beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf bernsteinsaures Natron, GERHARDT u. CHIOZZA, von Chloracetyl auf bernsteins. Baryt, HEINTZ (*Pogg.* 108, 73), von Chlorbenzoyl auf Bernsteinvinester. KR. — Bernsteins. Bleioxyd wird beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff anscheinend unter Bildung von Bernsteinanhydrid angegriffen. BROUGHTON (*J. pr. Chem.* 94, 275).

Lange Nadeln, welche bei 115 bis 120°, ARPPE (*Ann. Pharm.* 95, 242), bei 119°6 schmelzen. KRAUT (*Ann. Pharm.* 137, 255).

In Aether gelöstes Bernsteinanhydrid wirkt nicht auf *Kaliumamid*. BAUMERT u. LANDOLT (*Ann. Pharm.* 111, 20). — Mischt man *Bariumhyperoxydhydrat* allmählich zu Bernsteinanhydrid und wenig Wasser, so lässt die entstehende Lösung bald Sauerstoff entweichen, das alkalische Filtrat ist frei von Wasserstoffhyperoxyd, aber zeigt dem Acetylhyperoxyd (*Suppl.* 296) entsprechende oxydirende Eigenschaften, entwickelt beim Kochen Sauerstoff und scheidet bernsteinsauren Baryt aus. BRODIE (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 217). — Bildet bei anhaltendem Kochen mit *Weingeist* Bernsteinvinester und Aetherbernsteinsäure, HEINTZ; doch lässt es sich aus kochendem absoluten

Weingeist umkrystallisiren und scheidet sich schon bei geringer Temperaturerniedrigung aus. Kr.

Löst sich sehr wenig in kaltem und kochendem *Aether*.

Iodkern C^8JH^7.

* Iodbutyryl (V, 276).

$C^8JH^7O^2 = C^8JH^7,O^2$.

Cahours. *Compt. rend.* 44, 1252; *Ann. Pharm.* 104, 111.

Wird beim Destilliren von Iodphosphor mit buttersaurem Kali erhalten und durch Rectificiren und Schütteln mit Quecksilber gereinigt.

Fast farbloses, an der Luft rauchendes Oel von 146 bis 148° Siedpunkt. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich.

Bromkern C^8BrH^7.

* Monobrombutylen (V, 276).

C^8BrH^7.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 165; *Ann. Pharm.* 127, 96.

Durch Destilliren von Zweifach-Brombutylen mit weingeistigem Kali, Vermischen des Destillats mit Wasser, Waschen, Trocknen und Rectificiren des sich ausscheidenden schweren Oels. Etwa beigemengtes Monobrompropylen ist durch gebrochene Destillation zu entfernen. — Farblose riechende Flüssigkeit von 80 bis 92° Siedpunkt. Vereinigt sich mit 2 At. Brom zu Zweifach-Brom-Monobrombutylen. Bildet beim Behandeln mit Aethernatron Crotonylen (*Suppl.* 747).

			Caventou.
8 C	48	35,55	35,62
7 H	7	5,18	5,77
Br	80	59,25	
C^8BrH^7	135	100,00	

* *Brombutyryl* (V, 276). $C^8H^7BrO^2$. — Wird durch Einwirkung von Dreifach-Bromphosphor, Béchamp, von Fünffach-Bromphosphor auf Buttersäure erhalten und siedet bei 128°. Berthelot (*Institut* 1857, 270; *Lieb. Kopp* 1857, 344).

* Monobrombuttersäure (V, 276).

$C^8BrH^7O^4 = C^8BrH^7,O^4$.

Borodine. *Par. Soc. Bull.* 1861, 252; *Ann. Pharm.* 119, 123; *Lieb. Kopp* 1861, 455.

v. Gorup-Besanez u. Klincksieck. *Ann. Pharm.* 118, 248; *Répert. chim. pure* 3, 491; *Lieb. Kopp* 1861, 455.

R. Schneider. *Pogg.* 113, 169; *Ann. Pharm.* 120, 179; *Répert. chim. pure* 4, 61; *Lieb. Kopp* 1861, 456. — *Pogg.* 114, 627; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 70; *Répert. chim. pure* 4, 194; *Lieb. Kopp* 1861, 459.

Naumann. *Ann. Pharm.* 119, 115; *Répert. chim. pure* 3, 490; *Lieb. Kopp* 1861, 456.

Friedel u. Machuca. *Compt. rend.* 52, 1027; *Ann. Pharm.* 120, 279. — *Compt. rend.* 53, 408; *Ann. Pharm.* 120, 287. — *Compt. rend.* 54, 220; *Par. Soc. Bull.* 1861, 116; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 70; *Lieb. Kopp* 1861, 454 und 461.

Bildung. Beim Erhitzen von Buttersäure mit 2 At. Brom. — Beim Einwirken von wasserfreiem Brom auf buttersaures Silberoxyd. Borodine.

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge von 5 bis 6 Maass entwässertem Brom mit 10 Maass Buttersäure 3 bis 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, erkältet das Rohr auf — 10°, öffnet und lässt die gebildete Hydrobromsäure entweichen, was man zuletzt durch Eintauchen in kochendes Wasser befördert. Das rückbleibende gelbe Oel ist ein Gemenge von Monobrombuttersäure mit der etwa überschüssig angewandten Buttersäure und mit Hydrobrom, welche letzteren beiden Säuren man durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Mengen Wasser fortwäscht. Hierbei nimmt die Monobrombuttersäure Wasser auf, durch mehrtägiges Hinstellen mit viel trocknem (aber nicht geschmolzenen und nicht alkalisch reagirenden) Chlorcalcium zu entfernen. Schneider. Naumann befreit das Rohproduct durch Einleiten von Kohlensäure bei 100°, zuletzt bei 160° von Hydrobrom und Buttersäure, Friedel u. Machuca rectificiren im Vacuum.

Eigenschaften. Dünnes (nach Naumann zähes) gelbes Oel von durchdringendem Geruch nach Buttersäure und nach Brom. Spec. Gew. bei. 15° = 1,54; gesteht nicht bei — 15°. Schneider. Geht unter gewöhnlichem Luftdruck unter einiger Zersetzung zwischen 212 und 217° über, aber siedet im Vacuum bei 3 Mm. Quecksilberdruck bei 110° und wird farblos erhalten. Friedel u. Machuca.

			Schneider.	Friedel u. Machuca.
8 C	48	28,74	28,75	28,0
Br	80	47,91	47,48	48,1
7 H	7	4,19	4,30	4,0
4 O	32	19,16	19,47	19,9
$C^8BrH^7O^4$	167	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Wasserhaltige Säure lässt beim *Destilliren* anfangs Wasser übergehen, bräunt und zersetzt sich dann unter Ausgabe von viel Hydrobrom. Schneider. — 2. Wird durch Behandeln mit *Zink und Salzsäure* zu Buttersäure reducirt. Schneider. — 3. Beim Erhitzen mit 2 At. *Brom* entsteht Bibrombuttersäure. Schneider. — 4. Wässriges oder weingeistiges *Ammoniak* bilden beim Erhitzen Bromammonium und Amidobuttersäure. Schneider. Friedel u. Machuca. — 5. Durch Behandeln mit *Alkalien* wird Naumann's Butylmilchsäure, mit *Silberoxyd* die gleich zusammengesetzte Oxybuttersäure erzeugt. Friedel u. Machuca. S. *Suppl.* 794.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — Die Säure nimmt beim Schütteln mit Wasser etwa $^1/_4$ ihres Gewichtes davon auf, von dem sie einen Theil rascher, den Rest schwierig an Chlorcalcium abgibt. Sie löst sich in 14,5 bis 15 Th. Wasser und wird durch Chlorcalcium als Oel gefällt. SCHNEIDER. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, durch Wasser fällbar, beim Kochen entweicht Hydrobrom. *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. löst erst beim Erwärmen, auch nach dem Kochen scheidet sich die meiste Säure unverändert ab. SCHNEIDER.

Die monobrombuttersauren *Salze* sind meist schwierig krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich und rotiren auf Wasser. — Das *Kali-*, *Natron-* und *Kalksalz* krystallisiren aus den syrupdicken Lösungen. SCHNEIDER.

Monobrombuttersaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Das klare Gemisch von weingeistigem Bleizucker mit weingeistigem monobrombuttersauren Kali scheidet bei Zusatz von Wasser weissen Niederschlag ab, wohl von b; und ferner beim Einengen des Filtrats unter Verlust von Säure Krystallpulver, leicht mit kaltem Wasser auszuwaschen. Anscheinend dasselbe basische Salz wird durch Bleiessig aus monobrombuttersaurem Kali gefällt. SCHNEIDER.

	Krystallpulver.		SCHNEIDER.
8 C	48	9,75	9,5
6 H	6	1,22	1,5
Br	80	16,24	
3 Pb	310,5	63,04	
6 O	48	9,75	
$C^8H^6BrPbO^4,2PbO$	492,5	100,00	

b. *Einfach.* — Wird durch Vermischen von wässrigem Bleizucker mit monobrombuttersaurem Kali als zäher klebender Niederschlag gefällt, welcher neben Vitriolöl spröde wird. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER.
8 C	48	17,79	17,39
6 H	6	2,89	2,77
Br	80	29,00	28,61
Pb	103,7	38,46	38,19
4 O	32	11,86	13,04
$C^8H^6BrPbO^4$	269,7	100,00	100,00

Monobrombuttersaures Silberoxyd. — $C^8H^6BrAgO^4$. Weisser krystallischer Niederschlag, welcher sich am Lichte rasch färbt, mit kochendem Wasser Bromsilber und eine Säure erzeugt. Hält 39,92 Proc. Silber (Rechn. = 39,41 Proc. Ag). SCHNEIDER.

Die Säure mischt sich mit *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether*. SCHNEIDER.

* Monobrombuttervinester (V, 276).

$C^{12}BrH^{11}O^4 = C^4H^5O,C^8BrH^6O^3$.

R. Schneider. *Pogg.* 113, 177. — v. Gorup u. Klincksieck. *Ann. Pharm.* 118, 248.

Cahours. *Compt. rend.* 54, 175; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 77.

Aus 4 Th. Monobrombuttersäure, 2 bis 3 Th. Weingeist und $1^1/_2$ Th. Vitriolöl (oder durch Einleiten von Salzsäure) zu erhalten. Das durch Wasser abgeschiedene schwere Oel, nach dem Waschen und Trocknen im Kohlensäurestrom der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt bei 150 bis 178° bromärmeres Product, dann bei 180 bis 190° den reineren Ester übergehen, welchen man von wenig beim Destilliren erzeugter Hydrobromsäure durch Kohlensäure befreit. Schneider.

Farbloses dünnes Oel von angenehmem durchdringenden Geruch, dem des Buttervinesters ähnlich. Spec. Gew. bei 15° = 1,33, Schneider, bei 12° = 1,345. Cahours. Siedpunkt etwa 185° Schneider, 175 bis 185° v. Gorup u. Klincksieck, 175 bis 178° Cahours. Neutral. — Wird schwierig durch Aetzalkalien, aber durch längeres Erhitzen mit Bleioxydhydrat auf 100° im zugeschmolzenen Rohr zerlegt. Schneider. — Bildet mit Ammoniak Bromammonium und eine dem Alanin entsprechende Verbindung. Cahours.

			Schneider.	v. Gorup u. Klincksieck.
12 C	72	36,92	36,72	36,01
Br	80	41,03	40,52	41,23
11 H	11	5,64	5,73	6,02
4 O	32	16,41	17,03	16,74
$C^4H^5O,C^8BrH^6O^3$	195	100,00	100,00	100,00

* Isobrombuttersäure (V, 276).

C^8BrH^7,O^4.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 9, 502.

Beim Erhitzen von Isobuttersäure mit Brom auf 130° werden eine farblose, beim Erkalten krystallisch erstarrende Masse und Hydrobrom erhalten. Man entfernt letzteres durch Einleiten von trockner Kohlensäure in die geschmolzene Masse, lässt die Krystalle neben Kalk liegen, presst und trocknet neben Kalk und Vitriolöl im Vacuum. — Krystalle, welche bei 42° schmelzen und strahlig erstarren. Nicht unzersetzt destillirbar. Bildet mit Wasser ein schweres Oel, welches sich in der Wärme löst, beim Erkalten wiedererscheint. — Bildet beim Erhitzen mit Barytwasser Isooxybuttersäure. (S. bei Bimethoxalsäure). — Löst sich in Weingeist und Aether.

* Zweifach-Brom-Monobrombutylen (V, 276).

$C^8Br^3H^7 = C^8BrH^7,Br^2$.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 165; *Ann. Pharm.* 127, 96.

Wird durch Vereinigung von Monobrombutylen mit Brom erhalten. Die unter lebhafter Wärmeentwicklung beginnende Verbindung vollendet sich bei 24-stündigem Stehen, worauf man mit dünner Kalilauge wäscht, trocknet und destillirt. — Schweres hellgelbes Oel, unter theilweiser Zersetzung bei 208 bis 215° siedend; weingeistiges Kali erzeugt Bibrombutylen.

			Caventou.
8 C	48	16,28	16,40
7 H	7	2,37	2,36
3 Br	240	81,35	81,95
C^8BrH^7,Br^2	295	100,00	100,71

Bromkern $C^8Br^2H^6$.

* Bibrombutylen (V, 276).

$C^8Br^2H^6$.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 166; *Ann. Pharm.* 127, 96.

Wird durch vorsichtiges Vermischen von Zweifach-Brom-Monobrombutylen mit weingeistigem Kali gebildet und durch Destilliren und Aussondern des zwischen 140 und 150° siedenden Antheils gereinigt. — Farbloses dünnes Oel, welches 2 At. Brom zu Zweifach-Brom-Bibrombutylen aufnimmt.

	Bei 140—150° siedend.		Caventou.
8 C	48	22,43	22,99
6 H	6	2,81	2,90
2 Br	160	74,76	74,16
$C^8Br^2H^6$	214	100,00	100,05

Isomer mit Zweifach-Bromcrotonylen (*Suppl.* 751).

* Bibrombuttersäure (V, 277).

$C^8Br^2H^6O^4 = C^8Br^2H^6,O^4$.

R. Schneider. *Pogg.* 113, 178.
Friedel u. Machuca. *Compt. rend.* 53, 408; *Ann. Pharm.* 120, 387. — — *Compt. rend.* 54, 220; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 70.
Cahours. *Compt. rend.* 54, 175; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 76.

Verschieden von der Bibrombuttersäure des Handbuchs (V, 277), der Citrabibrombuttersäure dieser Supplemente.

Bildung. Beim Erhitzen von Buttersäure mit 4 At., oder von Monobrombuttersäure mit 2 At. Brom.

Darstellung. Man erhitzt 3 Maass Brom mit 2½ Maass Buttersäure 6 bis 8 Stunden auf 160° oder bis das Gemenge hellbraun geworden, oder 1

At. Monobrombuttersäure mit 2 At. Brom 3 Stunden auf 150°, öffnet vorsichtig und reinigt den Inhalt des Rohrs wie bei Monobrombuttersäure angegeben. Schneider. Der Inhalt des Rohrs wird beim Oeffnen zur Krystallmasse, welche man presst, zur Verjagung anhängenden Broms im Wasserbade erhitzt und aus Wasser umkrystallisirt. Friedel u. Machuca.

Eigenschaften. Farblose lange dünne Säulen, welche bei 45 bis 48° Cahours, bei 65 bis 70 Friedel u. Machuca, zur farblosen Flüssigkeit schmelzen und krystallisch erstarren. Nach Schneider hellgelbes dickes Oel von eigenthümlichem Gewürzgeruch, 1,97 spec. Gew., welches bei — 10° nicht gesteht, bei — 15° butterartig wird.

Kocht unter einiger Zersetzung und Auftreten von Hydrobrom bei 230 bis 232,° Cahours, gegen 227°, im Vacuum bei 3Mm. Quecksilberdruck gegen 150°. Friedel u. Machuca.

			Schneider.	Friedel u. Machuca.
8 C	48	19,51	19,30	
2 Br	160	65,04	64,10	66,0
6 H	6	2,44	2,86	
4 O	32	13,01	13,74	
$C^8Br^2H^6O^4$	246	100,00	100,00	

Zersetzungen. Wird durch *Zink* und verdünnte *Schwefelsäure* zu Buttersäure reducirt. Schneider. — Erhitzt man mit 4 At. *Brom* 24 Stunden auf 180°, so werden Hydrobrom und eine hellbraune dicke Flüssigkeit gebildet, bei deren Erkalten lange Nadeln erscheinen. Diese Nadeln, anscheinend Tetrabrombuttersäure, können aus Aether umkrystallisirt werden. Schneider. — Bildet mit Wasser und *Silberoxyd* Bromsilber und eine Säure, deren Kalksalz durch Weingeist fällbar ist. Friedel u. Machuca.

Löst sich in 30 bis 31 Th. kaltem *Wasser*. Die *Salze* krystallisiren schwierig (nach Cahours leicht), das *Bleioxydsalz* ist ein zähes, etwas in Wasser lösliches Pflaster, das *Silbersalz* ein leicht unter Bildung von Bromsilber zersetzbarer Niederschlag. Schneider.

Der *Bibrombuttervinester*, durch Einleiten von Salzsäure in die kochende weingeistige Säure zu erhalten, ist farblos, riecht angenehm nach Aepfeln und siedet bei 191 bis 193°. Cahours.

Citrabibrombuttersäure. $C^8Br^2H^6,O^4$ (V, 277).

Bibrombuttersäure des Handbuchs.

Bildet sich nach Cahours [nicht nach Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 106)] beim Kochen von neutralem citrabibrombrenzweinsauren Kali und wird durch Säuren als Oel aus der Lösung gefällt; doch hängt es von der Dauer des Kochens, auch von der Reinheit der angewandten Säure ab, ob diese Säure oder Bromcrotonsäure gebildet wird; reine Citrabibrombrenzweinsäure bildet fast nur Bromcrotonsäure, solche, welche noch überschüssiges Brom hält, Citrabibrombuttersäure.

Oel, welches den Siedpunkt der wahren Bibrombuttersäure zeigt, auch durch Natriumamalgam zu Buttersäure wird, aber sich von ersterer dadurch

unterscheidet, dass es beim Kochen mit Kalilauge Bromcrotonsäure erzeugt. — Hält 19,58 Proc. C, 2,42 H, 64,86 Br (Rechn. V, 277). Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 129).

Hierher gehören nach Körner (*Ann. Pharm.* 137, 233) vielleicht Krystalle von gleicher Zusammensetzung, welche durch Uebergiessen von Crotonsäure mit 2 At. Brom erhalten werden. Sie schmelzen bei 90°, lösen sich weniger als Crotonsäure in Wasser und werden durch Alkalien entweder in Hydrobrom und Monobromcrotonsäure oder in Hydrobrom, Kohlensäure und ein bromhaltiges Oel, wohl C^6BrH^5, zerlegt.

* Zweifach-Brom-Bibrombutylen (V, 278).

$C^8H^6Br^4 = C^8Br^2H^6,Br^2$.

Eug. Caventou. *Par. Soc. Bull.* 5, 162; *Ann. Pharm.* 127, 93.

Es werden zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung erhalten:

1. Die Mischung von 5 Th. Bibrombutylen mit 4 Th. (3,7 Th. = 2 At.) Brom gesteht bei 24-stündigem Stehen zur Krystallmasse, welche man mit dünner Kalilauge wäscht, aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt. — Mikroskopische, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verflüchtigen; sie verdampfen theilweis bei 120°, schwärzen und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen. Löst sich in Aether und in warmem Weingeist.

			Caventou.
8 C	48	12,83	13,07
6 H	6	1,60	1,83
4 Br	320	85,57	86,29
$C^8Br^2H^6,Br^2$	374	100,00	101,19

Auch mit Vierfach-Bromcrotonylen (*Suppl.* 751) isomer.

2. Lässt man das bei Zerlegung von Mylalkohol durch Glühhitze entstehende Gemenge von Aethylen, Propylen, Butylen und anderen Gasen in Brom treten, und destillirt von den erzeugten Bromverbindungen die unter 150° — 155° siedenden ab, so bleibt ein schwarzer dicker Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen sich unter Ausgabe von viel Hydrobrom zersetzt und beim Erkalten zur krystallischen Masse gesteht. Indem man denselben presst und mit Weingeist auskocht, werden Krystalle von der Zusammensetzung des Zweifach-Brom-Bibrombutylens erhalten, durch Umkrystallisiren zu reinigen. — Lange weisse sehr dünne Nadeln, welche bei langsamem Erhitzen gegen 84° zu sublimiren beginnen. Sie schmelzen bei 114 bis 115°, erstarren bei 110 bis 111° krystallisch, zersetzen sich gegen 135° unter Abscheidung von Kohle und Hydrobrom und gerathen bei 240° ins Kochen, wobei ein nicht erstarrendes Destillat und viel rückbleibende Kohle erhalten werden. Kochendes weingeistiges Kali entzieht den Krystallen $^3/_4$ des Broms durch Bildung von Bromkalium; auch essigsaures Kali entzieht bei 140° nicht alles Brom und erzeugt: a. eine bromhaltige in Wasser, Weingeist und Aether lös-

liche Flüssigkeit; b. ein in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches graues Pulver von der Zusammensetzung des Bibrombutylens.

			Caventou. Mittel.
8 C	48	12,83	13,03
6 H	6	1,60	1,91
4 Br	320	85,57	86,27
$C^8H^6Br^4$	374	100,00	101,21

Bromkern $C^8Br^3H^5$.

* Citratribrombuttersäure (V, 279).

$C^8H^5Br^3O^4 = C^8Br^3H^5,O^4$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 143.

Wird Monobromcrotonsäure mit 2 Aeq. Brom einige Tage auf 100° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms ohne gleichzeitige Bildung von Hydrobrom; die neugebildete Säure wird durch Auflösen in Aether, Pressen und Umkrystallisiren gereinigt.

Farblose harte Säulen, welche leicht schmelzen und stechenden Dampf ausgeben. Verdampft unter theilweiser Zersetzung, Ausgabe von Hydrobrom und etwas Brom. — Bildet mit Alkalien krystallisirbare Salze, welche sich in der Wärme in Brommetall und Bibromcrotonsäure zerlegen.

			Cahours.
8 C	48	14,77	14,88
5 H	5	1,54	1,67
3 Br	240	73,84	73,75
4 O	32	9,85	9,70
$C^8H^5Br^3O^4$	325	100,00	100,00

Bromkern $C^8Br^4H^4$.

* Citratetrabrombuttersäure (V, 279).

$C^8H^4Br^4O^4 = C^8Br^4H^4,O^4$.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 145.

Bibromcrotonsäure, welche durch Brom in der Kälte nicht verändert wird, erzeugt beim Erhitzen mit 2 At. Brom auf 125° diese Säure, ohne gleichzeitig Hydrobrom zu bilden. Sie wird durch Auflösen in Aether, Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt.

Farblose leicht schmelzbare Säulen, welche sich beim Destilliren unter Ausgabe von Hydrobrom und Brom zum grossen Theil zersetzen.

			Cahours.
8 C	48	11,88	11,58
4 H	4	0,99	1,16
4 Br	320	79,21	79,40
4 O	32	7,92	7,86
$C^8H^4Br^4O^4$	404	100,00	100,00

Löst sich wenig in kaltem und etwas mehr in kochendem *Wasser*. — Bildet mit den *Alkalien* lösliche Salze, deren Lösung sich beim Kochen unter Bildung von Brommetall zerlegt; dabei werden durch Säuren fällbare lange glänzende Nadeln mit 73,77 Proc. Brom erzeugt, also *Tribromcrotonsäure*, $C^8H^3Br^3O^4$ (Rechn. = 74,3 Proc. Br), nach der Gleichung $C^8H^4Br^4O^4 = C^8H^3Br^3O^4 + HBr$ gebildet.

Löst sich reichlich in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^5O^2$.

* Monobrombernsteinsäure (V, 279).

$C^8BrH^5O^8 = C^8BrH^5O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 117, 125; 130, 21; *Suppl.* 1, 129.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und viel Wasser. Carius (*Ann. Pharm.* 129, 6) wendet 5 Gr. Bernsteins., $2^1/_2$ Cubicc. Brom und 40 Cubicc. Wasser an und erhitzt langsam auf 120°. — 2. Beim Erhitzen von Aepfelsäure (in kleiner Menge auch von Tartersäure oder Traubensäure) mit ihrem Maass kalt gesättigter Hydrobromsäure, wo sich die Röhren in 3 bis 4 Tagen im Wasserbade mit grauen Warzen füllen. Man trennt den flüssigen Theil und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. Den Mutterlaugen entzieht Aether noch etwas Säure. — 3. Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Hydrobrom? S. *Suppl.* 753.

Farblose kleine Krystalle, zu Warzen oder harten Krusten vereinigt. Schmilzt bei 159 bis 160°.

			Kekulé.		
			a.	b.	c.
8 C	48	24,37	24,52	24,44	24,44
Br	80	40,61	40,78	40,53	40,90
5 H	5	2,54	2,68	2,71	2,63
8 O	64	32,48	32,02	32,32	32,03
$C^8BrH^5O^8$	197	100,00	100,00	100,00	100,00

a aus Bernsteinsäure, b aus Aepfelsäure, c aus Tartersäure. Kekulé lässt die Einerleiheit dieser Säuren zweifelhaft.

Entwickelt langsam beim *Schmelzen*, rascher bei stärkerer Hitze Hydrobrom und geht in Fumarsäure über. — Wird durch *Natriumamalgam* zu Bernsteinsäure reducirt. — Das durch Fällen mit Silbersalpeter erhaltene Silbersalz, oder die mit *Silberoxyd* ver-

setzte wässrige Säure bilden rasch Bromsilber und Aepfelsäure (oder eine isomere Säure). KEKULÉ. — *Einfach-Schwefelkalium* erzeugt Monosulfoäpfelsäure. CARIUS.

Löst sich in 5,2 Th. *Wasser* bei $15^0$5, daraus schwieriger als Bibrombernsteinsäure krystallisirend.

Sauerstoffbromkern $C^8Br^2H^4O^2$.

* Bibrombernsteinsäure (V, 279).

$C^8H^4Br^2O^8 = C^8H^4Br^2O^2,O^6$.

PERKIN u. DUPPA. *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 102; *Ann. Pharm.* 117, 130; *Chem. Centr.* 1861, 209; *Répert. Chim. pure* 2, 418; *Lieb. Kopp* 1860, 255.
KEKULÉ. *Ann. Pharm.* 117, 120; *Par. Soc. Bull.* 1860, 208; *Chem. Centr.* 1861, 210; *Lieb. Kopp* 1860, 257. — *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 351; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 120; *Lieb. Kopp* 1861, 360.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser, neben Hydrobrom. KEKULÉ. — 2. Beim Erhitzen von Fumarsäure oder von Maleïnsäure mit Brom und Wasser. $C^8H^4O^8 + 2Br = C^8H^4Br^2O^8$. KEKULÉ (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 131). — 3. Beim Zersetzen von Bibromsuccinylchlorür mit Wasser. PERKIN u. DUPPA.

Darstellung. 1. Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 12 Gr. Bernsteinsäure mit 11 Cubicc. Brom und 12 Cubicc. Wasser auf 150 bis 180°, bis der Röhreninhalt zur festen grauen Masse geworden ist, lässt nach dem Erkalten Hydrobrom und Kohlensäure entweichen, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. KEKULÉ. Käufliche und graue Bernsteinsäure liefert bis zu 94,4 Proc., reine Bernsteinsäure weniger Bibrombernsteinsäure, vielleicht weil das der rohen Säure anhängende Oel als Lösungsmittel die Einwirkung des Broms erleichtert; durch weitergehende Zersetzung werden stets auch Kohlensäure, ein zu Thränen reizender Körper und meist auch Bromoform erzeugt. KEKULÉ.

2. Man erhitzt gleiche Volume Brom und Chlorsuccinyl 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130°, lässt das gebildete Hydrobrom langsam entweichen, zerlegt das zurückgebliebene ölige Bibromsuccinylchlorid durch 2-stündiges Schütteln mit 3 Maass Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle zur Beseitigung der Salzsäure und einer leicht löslichen Säure mit kaltem Wasser. Der Rückstand wird zur Beseitigung von wenig Oel in mässig verdünntem kohlensauren Natron gelöst und durch Salpetersäure aus dem Natronsalz geschieden. PERKIN u. DUPPA.

Eigenschaften. Grosse weisse Krystalle. Röthet Lackmus und schmeckt stark sauer.

	Krystalle.		KEKULÉ. Mittel.	PERKIN u. DUPPA.	KEKULÉ. b. Mittel.	KEKULÉ. c. Mittel.
8 C	48	17,39	17,44	17,36	17,30	17,31
4 H	4	1,45	1,59	1,60	1,52	1,51
2 Br	160	57,99	58,47	58,20	58,22	57,85
8 O	64	23,17	22,50	22,84	22,96	23,33
$C^8H^4Br^2O^8$	276	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

b. Aus Fumarsäure durch Brom, c. aus Chlorfumaryl + 2 At. Brom durch Wasser.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Bildung von Hydrobrom. Perkin u. Duppa. Dabei schmilzt die Säure nicht und bildet keine Isobrommaleïnsäure. — 2. Beim *Kochen* der wässrigen bibrombernsteinsauren *Salze* wird Brommetall erzeugt, zugleich Monobromäpfelsäure, Monobrommaleïnsäure und inactive Tartersäure, doch tritt je nach der im Salze enthaltenen Base zur Zeit eine der Säuren als Hauptproduct auf. Kekulé.

a. *Bildung der Monobromäpfelsäure.* $C^8H^4Br^2O^8 + 2HO = C^8H^5BrO^{10} + HBr$. — Diese Zersetzung erfolgt beim Kochen der mit *kohlensaurem Natron* neutralisirten wässrigen Bibrombernsteinsäure. Kekulé.

b. *Bildung der Monobrommaleïnsäure.* $C^8H^4Br^2O^8 = C^8H^3BrO^8 + HBr$. — Kocht man die mit Barytwasser oder kohlensaurem *Baryt* neutralisirte wässrige Bibrombernsteinsäure, so scheidet sich wenig traubensaurer Baryt aus, aus dem Filtrat wird durch Einengen und Fällen mit Weingeist monobrommaleïnsaurer Baryt erhalten, es bleibt eine freie Säure gelöst, deren Barytsalz in Weingeist unlösliche glänzende Krusten bildet. Kekulé.

c. *Bildung der inactiven Tartersäure.* $C^8H^4Br^2O^8 + 4HO = C^8H^6O^{12} + 2HBr$. — So zersetzt sich das *Silbersalz* beim Kochen mit Wasser. Perkin u. Duppa. Kekulé. In der Mutterlauge bleibt eine syrupförmige Säure, vielleicht Brenztraubensäure. Perkin u. Duppa. — Kocht man das einfach-saure *Kalksalz* unter Eintropfen von Kalkwasser bis zum Neutralisiren, so scheidet sich inact. tartersaurer Kalk aus, während in der Mutterlauge brommaleïnsaurer (oder vielleicht monobromäpfelsaurer) Kalk bleibt. Kekulé.

3. Beim Erhitzen mit Wasser und überschüssigem *Brom* werden Bromoform, Kohlensäure und Hydrobrom gebildet. $C^8H^4Br^2O^8 + 4HO + 6Br = C^2HBr^3 + 6CO^2 + 7HBr$. Kekulé.

Die Säure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem *Wasser*. Perkin u. Duppa. Sie erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung. Kekulé.

Die Bibrombernsteinsäure ist *zweibasisch*, doch werden nur halbsaure Salze erhalten. Löst man in dem warmen wässrigen halbsauren Ammoniak oder Natronsalz noch freie Säure, so krystallisirt sie beim Erkalten wieder aus; auch aus dem halbsauren Kalksalz wird (durch Zusatz von freier Säure und Vermischen mit Weingeist) ein einfach-saures Salz nicht erhalten. Kekulé.

Bibrombernsteinsaures Ammoniak. — *Halb.* — Durch langsames Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen zu erhalten. Leicht löslich in Wasser. Kekulé.

			Kekulé.
$C^8H^4Br^2O^8$	276	89,04	
$2\ NH^3$	34	10,96	10,99
$C^8H^4Br^2O^8,2NH^3$	310	100,00	

Das [einfach-saure (?)] *Kalisalz* ist weiss, krystallisch und wenig löslich in Wasser. Perkin u. Duppa.

Bibrombernsteinsaures Natron. — *Halb.* — Wird aus Wasser bei langsamem Verdunsten in kleinen undeutlichen Krystallen, aus kochendem Weingeist in grossen perlglänzenden Blättern erhalten,

welche an der Luft verwittern und bei 100° 18,65 Proc. = 8 At. Wasser (Rechn. = 18,37 Proc. HO) verlieren. Kekulé.

	Getrocknet.		Kekulé.
8 C	48	15,00	
2 H	2	0,62	
2 Br	160	50,00	49,64
2 Na	46	14,38	14,49
8 O	64	20,00	
$C^8H^2Br^2Na^2O^8$	320	100,00	

Bibrombernsteinsaurer Kalk. — Halb. — Das mit salzsaurem Kalk gemischte wässrige Ammoniaksalz setzt nach einigem Stehen zu Sternen vereinigte Säulen ab, auch durch Weingeist als krystallischer Niederschlag fällbar. Das lufttrockne oder das bei 100° getrocknete Salz verlieren bei 150° 11,15 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 10,29 Proc. HO). Kekulé.

	Bei 150°.		Kekulé.
8 C	48	15,29	15,36
2 H	2	0,64	0,77
2 Br	160	50,94	50,65
2 Ca	40	12,75	12,82
8 O	64	20,38	20,40
$C^8H^2Br^2Ca^2O^8$	314	100,00	100,00

Bleisalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz erst nach Zusatz von wässrigem Ammoniak durch Bleizucker als weisser körniger Niederschlag gefällt. Kekulé.

Bibrombernsteinsaures Silberoxyd. — Weisser Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt sich mit heissem. S. oben.

	Im Vacuum.		Perkin u. Duppa.	Kekulé.
8 C	48	9,79	9,63	
2 H	2	0,40	0,60	
2 Br	160	32,65	32,64	
2 Ag	216	44,08	43,71	44,12
8 O	64	13,08	13,42	
$C^8H^2Br^2Ag^2O^8$	490	100,00	100,00	

* Bibrombernsteinvinester (V, 279).

$C^{16}H^{12}Br^2O^8 = 2C^4H^5O,C^8Br^2H^2O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 358.

Aus Bibrombernsteinsäure und absolutem Weingeist mit Hülfe von Salzsäure. Aus der Lösung fällt Wasser den Ester als Oel, welches beim Waschen krystallisch wird und aus Aether oder Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Lange weisse Nadeln oder grosse durchsichtige Säulen von 58° Schmelzpunkt. Kocht bei 140 bis 150° unter Zersetzung und Abgabe von Hydrobrom; mit Wasserdämpfen unverändert destil-

lirbar. — Löst sich wenig in Wasser. — Weingeistiges Ammoniak erzeugt ein durch Wasser fällbares bromfreies Oel, vielleicht ein Aethyltarteramid.

			Kekulé. Mittel.
16 C	96	28,92	28,55
12 H	12	3,61	3,70
2 Br	160	48,19	48,32
8 O	64	19,28	19,43
$2C^4H^5O,C^8H^2Br^2O^6$	332	100,00	100,00

* Isobibrombernsteinsäure (V, 279).

$C^8H^4Br^2O^8 = C^8Br^2H^4O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 87; *Lieb. Kopp* 1862, 307.

Das durch Erwärmen von Maleïnanhydrid mit Brom erzeugte Isobibrombernsteinanhydrid in kaltem Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, lässt grosse, gut ausgebildete durchsichtige Krystalle dieser Säure. — Dieselbe Säure wird neben Bibrombernsteinsäure beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Brom erhalten. — Sie schmilzt bei etwa 160°.

			Kekulé.
8 C	48	17,39	17,56
4 H	4	1,45	1,55
2 Br	160	57,99	57,66
8 O	64	23,17	23,23
$C^8H^4Br^2O^8$	276	100,00	100,00

Beim Erhitzen der Säure auf 180°, oder beim Eindampfen oder Kochen der wässrigen Säure werden Hydrobrom und Isobrommaleïnsäure gebildet. In gleicher Weise wirkt Kochen mit Baryt, aber das Silbersalz scheidet beim Erwärmen alles Brom als Bromsilber aus, dabei (wie Bibrombernsteinsäure) inactive Tartersäure bildend.

* Isobibrombernsteinanhydrid (V, 279).

$C^8Br^2H^2O^6 = C^8Br^2H^2O^4,O^2$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 87; *Lieb. Kopp* 1862, 307.

Erhitzt man Maleïnanhydrid mit 2 At. Brom $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf 100°, so wird Isobibrombernsteinanhydrid erzeugt ($C^8H^2O^6 + 2Br = C^8H^2Br^2O^6$), als gelbe krystallisch erstarrende Flüssigkeit, welche beim Stehen neben Kalk etwas gleichzeitig gebildetes Hydrobrom abgiebt und aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt.

Farblose Blättchen, 60,08 Proc. Brom haltend (Rechn. = 62,01 Proc. Br). — Schmilzt unter 100°.

Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in Hydrobrom und Brommaleïnanhydrid. $C^8H^2Br^2O^6=HBr+C^8HBrO^6$. Kaltes Wasser erzeugt Iso-

bibrombernsteinsäure, kochendes verwandelt diese weiter in Hydrobrom und Isobrommaleïnsäure. Dabei wird auch etwas Bibrombernsteinsäure gebildet.

Chlorkern C^8ClH^7.

Chlorbutyryl (V, 279). C^8ClH^7,O^2. Vergl. VI, 79. — Wird durch Erhitzen mit Natrium heftig angegriffen, bei der weniger stürmisch verlaufenden Einwirkung des Natriumamalgams wird Bibutyryl erzeugt. — Zinkgranalien erzeugen brenzlich riechendes Harz, dagegen, wenn man in Aether gelöstes Chlorbutyryl anwendet, Chlorvinafergas, Buttervinester und anscheinend auch Bibutyryl, vielleicht nach der Gleichung: $2C^8H^7ClO^2 + 2C^8H^{10}O^2 + 2Zn = 2C^4H^5Cl + 2(C^4H^5O,C^8H^7O^3) + C^{16}H^{14}O^4 + 2ZnCl$. Freund (*Ann. Pharm.* 118, 33).

Bildet beim Erwärmen mit Harnstoff Butyrylharnstoff. Zinin. Moldenhauer. — Beim Vermischen von 1 At. Chlorbutyryl mit 4 At. Zinkmethyl wird eine Flüssigkeit erhalten, welche sogleich mit Wasser vermischt Methylpropylaceton (*Suppl.* 601) abscheidet, dagegen wenn sie nach längerem Aufbewahren oder nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt wird Propylbimethylcarbinol erzeugt. In gleicher Weise bildet Zinkäthyl entweder Aethylpropylaceton (*Suppl.* 603) oder Propyläthylcarbinol. Butlerow. S. das Nähere beim Pseudobutylalkohol. (*Suppl.* 781).

* Chlorisobutyryl (V, 280).

$C^8ClH^7O^2 = C^8ClH^7,O^2$.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 9, 501.

Isobutterchlorid. — Aus isobuttersaurem Natron und Chlorphosphorsäure werden Salzsäure und ein Destillat erhalten, welches durch Rectificiren über wenig Natronsalz zu reinigen ist, und bei der gebrochenen Destillation Isobutterchlorid und Isobutteranhydrid liefert. — Farblose Flüssigkeit, welche bei 92° siedet, in Wasser untersinkt und dann zersetzt wird.

Chlorsauerstoffkern $C^8Cl^2H^4O^2$.

* Chlorsuccinyl (V, 282).

$C^8Cl^2H^4O^4 = C^8Cl^2H^4O^2,O^2$.

Gerhardt u. Chiozza. *Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 290; *Lieb. Kopp* 1853, 392.

Bildet sich beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit 2 At., oder von Bernsteinanhydrid mit 1 At. Chlorphosphor. Heintz (*Pogg.* 107, 75) wendet auf 125 Th. Fünffachchlorphosphor 35,5 Th. Bernsteinsäure an.

Stark lichtbrechende durchdringend riechende Flüsigkeit von 1,39 spec. Gew., welche bei 190° siedet und sich bei längerem Kochen

etwas zersetzt. Gerhardt u. Chiozza. Gesteht bei etwa 0° langsam zu schönen Tafeln. Heintz.

Raucht an *feuchter Luft* und wird zu Bernsteinsäure. Gerhardt u. Chiozza. — Durch Erhitzen mit 4 At. *Brom* werden Chlorbibrombernsteinsäure und Hydrobrom gebildet. Perkin u. Duppa (*Ann. Pharm.* 117, 130). — Bildet mit *schwefelsaurem Silberoxyd* eine anhydridartige Verbindung, welche mit Wasser Succinschwefelsäure erzeugt. Kämmerer u. Carius (*Ann. Pharm.* 131, 167). — Zerlegt sich mit absolutem *Weingeist* unter Bildung von Bernsteinvinester, mit *Anilin* unter Bildung von Succinanilid. Gerhardt u. Chiozza. — Erhitzt und bräunt sich mit *essigsaurem Natron*, bei Zusatz von Aether können Essig- und Bernsteinanhydrid isolirt werden. Heintz. — *Zinkäthyl* erzeugt Biäthylsuccinyl (*Suppl.* 831). Wischin u. Kolbe (*Krit. Zeitschr.* 10, 46). — Durch Erhitzen von Chlorsuccinyl mit *Milchvinester*, Wislicenus, mit *Tartervinester*, Perkin, werden Succinylomilchvinester und Succinylotartervinester erhalten.

* Chlorbibromsuccinyl (V, 282).

$C^8H^2Br^2Cl^2O^4 = C^8Br^2Cl^2H^2O^2,O^2$.

Perkin u. Duppa. *Ann. Pharm* 117, 130.
Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 86.

Bildung u. Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Chlorsuccinyl mit dem gleichen Maass Brom. $C^8H^4O^4,Cl^2 + 4Br = C^8H^2Br^2O^4,Cl^2 + 2HBr$. Perkin u. Duppa. = 2. Durch Erhitzen von Chlorfumaryl mit 2 At. Brom auf 140 bis 150°, wobei directe Vereinigung erfolgt. Kekulé.

Farblose Flüssigkeit von 218 bis 220° Siedpunkt, welche sich beim Sieden theilweis zersetzt. — Bildet mit kochendem Wasser Salzsäure und Bibrombernsteinsäure, mit Weingeist Bibrombernsteinvinester. — Zersetzt sich nicht, wenn es mit Brom auf 180° erhitzt wird.

Amidkern C^8AdH^7.

Butyramid (V, 284). $C^8NH^9O^2 = C^8AdH^7,O^2$. Auch durch Einwirken von Ammoniak auf Bibutyrin (*Suppl.* 811) zu erhalten. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 267). Kocht bei 216° und erstarrt zur schönen Krystallmasse. Bildet beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure Butterschwefelsäure und Propylenschwefligsäure. Buckton u. Hofmann (*Ann. Pharm.* 100, 152). Fünffach-Chlorphosphor (V, 284, 5) erzeugt zunächst die Verbindung C^8NH^7,PCl^3, aus welcher erst durch Wasser Butyronitril gebildet wird. Henke.

Wässriges Butyramid löst *Quecksilberoxyd* und lässt beim Eingen dünne perlglänzende Krystalle anschiessen, welche im Vacuum 58,20 Proc. Quecksilberoxyd halten, also $C^8NH^8HgO^2$ (Rechn. = 58,06

Proc. HgO). Dessaignes (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143; *Ann. Pharm.* 82, 234).

* Amidobuttersäure (V, 284).

$C^8NH^9O^4 = C^8AdH^7,O^4$.

R. Schneider. *Pogg.* 114, 627. — Friedel u. Machuca. *Compt. rend.* 54, 220; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 70.

Propalanin.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Monobrombuttersäure.

Durch Zersetzung von Vitellin mit Kali erhielt Theile (*Chem. Centr.* 1867, 315) eine aschenreiche nicht krystallisirbare Verbindung, welcher er die Formel der Amidobuttersäure beilegt.

Darstellung. Man erhitzt Monobrombuttersäure mit überschüssigem Ammoniakwasser anhaltend am Rückflusskühler, verdunstet, kocht den Rückstand mit Wasser nnd Bleioxyd, so lange noch Ammoniak fortgeht, filtrirt, leitet Hydrothion in das Filtrat, filtrirt wieder und verdunstet. Dem Rückstande sind unzersetzte Monobrombuttersäure und Hydrobrom durch Waschen mit Aetherweingeist zu entziehen, worauf man die Amidobuttersäure aus Weingeist umkrystallisirt.

Farblose durchsichtige mikroskopische Blätter und Nadeln, geruchlos und von süssem Geschmack. — Schmilzt und sublimirt zum Theil unverändert in verzweigten Nadeln. Neutral. Schneider. Röthet schwach Lackmus. Friedel u. Machuca.

			Schneider. Mittel.	Friedel u. Machuca.
8 C	48	46,60	46,93	46,51
N	14	13,60	13,40	13,45
9 H	9	8,74	8,90	8,89
4 O	32	31,06	30,87	31,15
$C^8NH^9O^4$	103	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Verkohlt bei starkem *Erhitzen* und zersetzt sich mit Ausgabe von alkalischen lauchartig riechenden Dämpfen. — Entwickelt erst beim Schmelzen mit *Kalihydrat* Ammoniak. Schneider.

Löst sich in $3^1/_2$ Th. kaltem *Wasser*. — Vereinigt sich mit *Säuren* und mit *Basen*. Schneider.

Schwefelsaure Amidobuttersäure. — Die mit 1 At. Schwefelsäure vermischte Säure trocknet zur zähen Masse ein, mit 2 At. Schwefelsäure werden farblose leicht lösliche Nadeln erhalten. Schneider.

Salzsaure Amidobuttersäure. — $C^8NH^9O^4,HCl$. Leicht lösliche Büschel, welche bei 100° 24,09 Proc. Salzsäure halten (Rechn. = 24,16 Proc. HCl). Schneider.

Salpetersaure Amidobuttersäure. — $C^8NH^9O^4,HO,NO^5$. Die Lösung von 100 Th. Amidobuttersäure in Salpetersäure lässt beim

Verdunsten neben Kalk 160 Th. der salpetersauren Verbindung (Rechn. = 161,1 Th.), welche in seidenglänzenden sauren leicht löslichen Nadeln anschiesst. SCHNEIDER.

Amidobuttersaures Bleioxyd. — Beim Kochen der wässrigen Säure mit überschüssigem Bleioxyd und Einengen des Filtrats wird ein weisses Krystallpulver mit 64,8 Proc. Blei erhalten, welches sich schwierig in Wasser löst, wohl $C^8NH^8PbO^4 + PbO,HO$ (Rechn. = 63,75 Proc. Pb). SCHNEIDER.

Amidobuttersaures Silberoxyd. — $C^8NH^8AgO^4$. Durch Kochen der wässrigen Säure mit überschüssigem Silberoxyd und Verdunsten neben Vitriolöl. — Kleine Kugeln und Säulen, welche sich rasch am Lichte färben. Hält 51,3 Proc. Silber (Rechn. = 51,43 Proc. Ag). SCHNEIDER.

Die Säure löst sich in 550 Th. kochendem *Weingeist*, nicht in *Aether*. SCHNEIDER.

* Butylamin (V, 284).

$C^8NH^{11} = C^8AdH^7,H^2$.

AD. WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 164.

Butyliaque.

Bildung u. Darstellung. 1. Das durch Destilliren von 2 Th. butylschwefelsaurem mit 1 Th. cyansaurem Kali zu erhaltende Gemenge von Cyansäure- und Cyanursäure-Butylester lässt, wenn es mit weingeistigem Kali gekocht wird, Butylamin entweichen, welches man in Salzsäure auffängt, als salzsaures Salz schmelzt und mit seinem Gewicht Aetzkalk aus einem Rohr destillirt, dessen vorderer Theil Barytstücke enthält. — 2. Verdunstet man ein Gemisch von Brombutylafer mit Ammoniakwasser nach mehrwöchentlichem Stehen und vermischt den in Weingeist löslichen Theil des Rückstandes mit Chlorplatin, so wird ein rothes krystallisches Doppelsalz mit 35,5 Proc. Platin erhalten, welches anscheinend ausser Butylamin noch andere Basen hält.

Eigenschaften. Farblose, nach Ammoniak und etwas gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 69 bis 70° Siedpunkt.

			Wurtz. Mittel.
8 C	48	65,75	65,73
N	14	19,19	
11 H	11	15,06	15,13
C^8NH^{11}	73	100,00	

Isomer oder einerlei mit Petinin (V, 286). S. unten.

Butylamin ist entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. — Mischt sich mit *Wasser*, die conc. Lösung ist sehr caustisch und

etwas klebrig. Sie bildet mit Salzsäure dicke Nebel, löst Kieselgallerte und fällt die meisten Metallsalze nach Art des Ammoniaks. Die in Thonerde-, Zink-, Silber- und Kupferoxydsalzen erzeugten Niederschläge lösen sich in überschüssigem Butylamin, nicht die in Nickeloxydul- und Chromoxydsalzen gebildeten.

Salzsaures Butylamin. — Zerfliessliche Blättchen, welche über 100° schmelzen und in dicken weissen Nebeln ohne Rückstand verdampfen.

			Wurtz.
8 C	48	43,83	43,83
N	14	12,78	
12 H	12	10,95	11,05
Cl	35,5	32,44	
C^8NH^{11},HCl	109,5	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Butylamin. — Krystallisirt erst beim Einengen der gemischten Lösungen in orangegelben Blättchen, welche sich in Wasser und Weingeist lösen.

			Wurtz.
8 C	48	17,19	17,18
N	14	5,05	
12 H	12	4,29	4,52
Pt	98,7	35,32	35,02
3 Cl	106,5	40,15	
$C^8NH^{11},HCl,PtCl^2$	279,2	100,00	

Chlorgold-salzsaures Butylamin. — Beim Einengen der gemischten Lösungen werden rein gelbe rectanguläre Tafeln erhalten, welche über 100° zur orangegelben Flüssigkeit schmelzen.

	Tafeln.		Wurtz.
16 C	96	18,30	18,79
2 N	28	5,33	
24 H	24	4,57	4,84
Au	196,7	37,94	37,50
5 Cl	177,5	33,86	
$2(C^8NH^{11},HCl) + AuCl^3$	522,2	100,00	

Butylamin mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

Gepaarte Amidverbindungen.

* Bimonobrombutyramid (V, 285).

$C^{16}NBr^2H^{13}O^4 = 2C^8BrH^6O^2,NH.$

Engler. *Ann. Pharm.* 142, 69 und 74; *Krit. Zeitschr.* 10, 21.

Butyronitril vereinigt sich mit 2 At. Brom zu Hydrobrom-Brombutyronitril, welche Verbindung beim Kochen mit Wasser Bimonobrombutyramid erzeugt.

				Engler.
16	C	96	30,48	30,21
	N	14	4,44	
13	H	13	4,12	4,14
2	Br	160	50,80	
4	O	32	10,16	
$C^{16}NBr^2H^{13}O^4$		315	100,00	

* Butyluräthan (V, 285).

$C^{10}NH^{11}O^4 = C^8AdH^9,C^2O^4$

Ad. Humann. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 340; *Ann. Pharm.* 95, 372; *Lieb. Kopp* 1855, 613.

Flüssiges Chlorcyan, welches man in Butylalkohol tropft, bildet bei einigem Stehen und rascher in der Hitze Butyluräthan und Chlorbutylafer ($2C^8H^{10}O^2 + C^2NCl = C^{10}NH^{11}O^4 + C^8H^9Cl$), oder falls etwas Wasser zugegen Kohlenbutylester und Salmiak ($2C^8H^{10}O^2 + C^2NCl + 2HO = 2C^8H^9O,C^2O^4 + NH^4Cl$). — Man erhitzt, bis der Geruch des Chlorcyans verschwunden, erkältet, beseitigt ausgeschiedenen Salmiak und sondert die Flüssigkeit in zwischen 180 und 190° übergehenden Kohlenbutylester und über 220° destillirendes Butyluräthan. Letzteres ist durch Auspressen und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zu reinigen.

Perlglänzende Blättchen, sehr leicht schmelzbar und unzersetzt flüchtig. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether.

		Blättchen.		Humann.
10	C	60	51,28	51,09
	N	14	11,96	
11	H	11	9,40	9,18
4	O	32	27,36	
$C^{10}NH^{11}O^4$		117	100,00	

* Butyrylharnstoff (V, 285).

$C^{10}N^2H^{10}O^4 = C^2N^2H^3(C^8H^7O^2)O^2$.

Zinin. *Ann. Pharm.* 92, 406. — Moldenhauer. *Ann. Pharm.* 94, 100; *Lieb. Kopp* 1854, 680.

Das durch Erwärmen von Chlorbutyryl mit 2 At. Harnstoff erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Weingeist in dünnen glänzenden Blättern erhalten, welche bei 176° zur gelben Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. Geruch- und geschmacklos. Die wässrige Lösung wird durch Salpetersäure, Oxalsäure oder durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt. Moldenhauer.

				Moldenhauer. Mittel.
10	C	60	46,15	46,18
2	N	28	21,53	
10	H	10	7,69	8,03
4	O	32	24,63	
$C^{10}N^2H^{10}O^4$		130	100,00	

* Base aus Cyanäthylen (V, 285).

$C^8N^2H^{12} = C^8H^8Ad^2$.

Fairley. *Chem. Soc.* (2) 2, 362; *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 371; *Lieb. Kopp* 1864, 412.

Cyanäthylen, $C^4H^4Cy^2$, wird beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure durch Aufnahme von 8 At. Wasserstoff zur Base, deren salzsaures Salz nach dem Ausfällen des Zinns mit Hydrothion in Lösung bleibt, aus Weingeist in kleinen glänzenden etwas zerfliesslichen Krystallen anschiesst und beim Destilliren mit Natronlauge eine alkalische Flüssigkeit liefert, welche nicht unter 140° siedet. Das krystallische Platindoppelsalz, $C^8N^2H^{12},2HCl,2PtCl^2$, hält 39,43 Proc. Platin (Rechn. = 39,45 Proc. Pt).

* Tetrylintriamin (V, 285).

$C^8N^3H^{13} = C^8H^7Ad^3$.

Fairley. *Chem. Soc.* (2) 2, 362; *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 373; *Lieb. Kopp* 1864, 412.

Das durch Erhitzen von Chloroform mit Cyankalium zu erhaltende Cyanoform wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure durch Aufnahme von 12 At. Wasserstoff zu Tetrylintriamin, dessen salzsaures Salz nach dem Ausfällen des Zinns mit Hydrothion in Lösung bleibt. Aus ihm wird durch Destilliren mit Kalilauge die Base gewonnen.

Stark alkalische Flüssigkeit von stechendem Geruch, nicht unter 150° siedend. — Das salzsaure Salz krystallisirt undeutlich, das Platindoppelsalz bildet kleine Krystalle von der Formel $C^8N^3H^{13},3HCl,3PtCl^2$.

Stickstoffkern C^8NH^7.

Butyronitril (V, 285). C^8NH^7. — Bei der Zersetzung von Butyramid mit Fünffach-Chlorphosphor wird *Dreifach-Chlorphosphor-Butyronitril* erhalten, welche Verbindung mit Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure und Butyronitril zerfällt. Sie ist farblos, stark lichtbrechend, von stechendem Geruch und siedet bei 100°. Henke (*Ann. Pharm.* 106, 275).

			Henke.
8 C	48	23,24	23,0
P	31	15,01	15,4
N	14	6,78	5,0
7 H	7	3,39	3,2
3 Cl	106,5	51,58	52,0
C^8NH^7,PCl^3	206,5	100,00	98,6

Ueber das Verhalten des Butyronitrils gegen Brom s. Bimonobrombutyramid (*Suppl.* 851).

Petinin (V, 286).

$C^8NH^{11} = C^8AdH^7,H^2$.

Anderson (*Edinb. Phil. Trans.* 20, 2, 247; *Ann. Pharm.* 80, 44; *Lieb. Kopp* 1851, 475) giebt dem Petinin jetzt obige Formel und hält es für einerlei

mit Butylamin (*Suppl.* 850). Gr. Williams (*Chem. Gaz.* 1858, 309; *Ann. Pharm.* 109, 127) scheint beim Destilliren von Wolle mit Kalihydrat Petinin erhalten zu haben. Hofmann's Angabe (*Ann. Pharm.* 75, 367), nach welcher aus Dippelsöl erhaltenes Butylamin als salzsaures Salz mit salpetrigsaurem Kali viel Stickgas, aber kein entzündliches Gas, sondern Oeltropfen bildet, scheint sich auf Petinin zu beziehen.

Stickstoffkern $C^8NH^5O^2$.

Bisuccinamid oder Succinimid (V, 288).

$C^8NH^5O^4 = C^8NH^5O^2,O^2$.

Bildet beim Verdunsten seiner wenig erwärmten Lösung mit der äquivalenten Menge Baryt succinaminsaures Salz, beim Erhitzen entstehen bernsteinsaurer Baryt und Ammoniak. — Auch durch Kochen von wässrigem Succinimid mit Bleiglätte wird Succinaminsäure gebildet. S. *Suppl.* 856. Teuchert.

Die *gewässerten Krystalle* (V, 289) verwittern an der Luft oder neben Vitriolöl. Teuchert.

Wässriges Succinimid nimmt leicht *Quecksilberoxyd* auf und setzt beim Erkalten feine seidenartige Nadeln ab mit 54,47 Proc. Quecksilberoxyd, also $C^8NH^4HgO^4$ (Rechn. = 54,54 Proc. HgO). Dessaignes (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143; *Ann. Pharm.* 82, 234).

Silber-Succinimid. — Durch Kochen von weingeistigem Succinimid mit Silbersalpeter nach V, 289 und weiteres Kochen der erhaltenen Krystalle mit ammoniakhaltigem Wasser wird die von Laurent u. Gerhardt beschriebene gewässerte Verbindung erhalten, welche einfach-gewässertes Silbersuccinimid ist, verschieden von succinaminsaurem Silberoxyd. Verliert bei 100° 4,51 Proc. Wasser. Teuchert (*Ann. Pharm.* 134, 136).

		Krystalle.		Teuchert. Mittel.
8	C	48	22,33	22,41
	N	14	6,51	6,92
5	H	5	2,33	2,57
	Ag	108	50,23	50,31
5	O	40	18,60	17,79
$C^8NH^4AgO^4 + Aq$		215	100,00	100,00

* Succinaminsäure (V, 290).

$C^8NH^7O^6 = C^8AdH^5O^2,O^4$.

Teuchert. *Ann. Pharm.* 134, 136; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 287; *Lieb. Kopp* 1865, 390.

Wird als Barytsalz beim Verdunsten der wenig erwärmten und gemischten Lösungen von äquivalenten Mengen Barythydrat und Suc-

cinimid (Bisuccinamid V, 288) neben Vitriolöl im Vacuum erhalten, wobei ein dicker Syrup bleibt, welcher an der Luft krystallisch wird. Man löst in wenig Wasser, beseitigt den ausgeschiedenen bernsteinsauren Baryt und vermischt die Lösung mit Weingeist, wobei anfangs noch etwas bernsteinsaures Salz, dann das succinaminsaure Salz sich ausscheidet. Indem man letzteres mit zur Zersetzung nicht völlig ausreichender Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, den Rückstand mit wässrigem Weingeist aufnimmt und wieder im Vacuum verdunstet, schiessen Krystalle der Succinaminsäure an, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Bildung des Bleisalzes (*Suppl.* 856).

Eigenschaften. Grosse rechtwinkliche mit der Basis aufsitzende Krystalle von saurer Reaction und angenehm saurem Geschmack.

	Krystalle.		Teuchert.
8 C	48	41,03	40,15
N	14	11,96	
7 H	7	5,98	5,98
6 O	48	41,03	
$C^8NH^7O^6$	117	100,00	

Hielt noch Spuren Baryt.

Zersetzungen. Schmilzt erst gegen 300° und zerfällt dabei in Succinimid und Wasser. — Entwickelt mit kalter Natronlauge Ammoniak, aber fällt aus Chlorplatin erst nach dem Kochen ihrer Lösung Platinsalmiak, durch Bildung von bernsteinsaurem Ammoniak.

Die Säure löst sich leicht in *Wasser*. Ihre Salze sind meist gut krystallisirbar und zersetzen sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen. — Das *Kalisalz* ist eine amorphe sehr zerfliessliche Masse.

Succinaminsaurer Baryt. — Darst. s. oben. Weisse seidenglänzende Nadeln, welche sich bei 130° nicht verändern, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung bernsteinsauren Baryt abscheiden. Löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Weingeist und Aether.

	Nadeln.		Teuchert. Mittel.
8 C	48	26,02	26,01
N	14	7,58	7,53
6 H	6	3,25	3,42
Ba	68,5	37,13	36,93
6 O	48	26,02	26,11
$C^8NH^6BaO^6$	184,5	100,00	100,00

Magnesiasalz. — Rhombische Säulen durch Octaeder und Domen zugespitzt. Verliert bei 100° langsam 29,14 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. für $C^8NH^6MgO^6 + 6Aq$ = 29,67 Proc. HO).

Manganoxydulsalz. — Aus dem Barytsalz und schwefelsaurem Manganoxydul. — Zerfliessliche und meist undeutliche Krystalle, auch in wässrigem Weingeist leicht löslich. — Verliert bei 100° 24,35 Proc. = 5 At. Wasser (Rechn. — 23,94 Proc. HO) und zersetzt sich dann.

		Getrocknet.		Teuchert.
8	C	48	33,43	33,73
	N	14	9,75	
6	H	6	4,18	4,24
	Mn	27,6	19,21	19,43
6	O	48	33,43	
	$C^8NH^6MnO^6$	143,6	100,00	

Zinkoxydsalz. — Sehr dünne rechtwinkliche sternförmig vereinigte Säulen mit octaedrischer Endung, welche bei 160° nicht an Gewicht verlieren; aus der wässrigen Lösung durch absoluten Weingeist zu scheiden.

		Säulen.		Teuchert.
8	C	48	32,32	32,18
	N	14	9,43	
6	H	6	4,04	3,95
	Zn	32,5	21,89	22,02
6	O	48	32,32	
	$C^8NH^6ZnO^6$	148,5	100,00	

Cadmiumoxydsalz. — Kleine wohlausgebildete rhombische Säulen mit grade aufgesetzten Octaederspitzen. Verliert bei 150° 4,90 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 4,97 Proc. HO). Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist.

		Krystalle bei 100°.		Teuchert. Mittel.
8	C	48	26,52	26,26
	N	14	7,73	7,75
7	H	7	3,87	3,87
	Cd	56	30,94	30,84
7	O	56	30,94	31,28
	$C^8NH^6CdO^6 + Aq$	181	100,00	100,00

Succinaminsaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* Die nach V, 289 durch Kochen von wässrigem Succinimid mit überschüssiger Bleiglätte erhaltene Verbindung $4PbO,3C^8NH^5O^4 + 3HO$ von Fehling ist dieses Salz $= 3C^8NH^6PbO^6 + PbO$. Teuchert.

b. *Einfach.* — Leitet man in a Kohlensäure, so lange sich noch kohlensaures Bleioxyd abscheidet, und versetzt mit viel absolutem Weingeist, so erscheinen lange schwach seidenglänzende sehr zerbrechliche Nadeln, deren neutrale wässrige Lösung sich auch beim Kochen nicht zersetzt; es bleibt im Weingeist nur wenig gelöst.

		Krystalle bei 100°.		Teuchert.
8	C	48	21,85	21,64
	N	14	6,37	
6	H	6	2,73	3,09
	Pb	103,7	47,20	47,30
6	O	48	21,85	
	$C^8NH^6PbO^6$	219,7	100,00	

Hiernach wäre Fehling's Angabe (V, 289) zu berichtigen.

Kupferoxydsalz. — Dunkelgrünes Krystallpulver, aus mikroskopischen rhombischen Blättchen bestehend, deren scharfe Seitenkante stark abgestumpft ist. Verliert bei 110° nicht an Gewicht und zersetzt sich bei 150°. Löst sich sehr wenig in Wasser, nicht in Weingeist.

	Bei 100°.		Teuchert.
8 C	48	32,50	32,89
N	14	9,48	8,78
6 H	6	4,06	4,17
Cu	31,7	21,46	21,41
6 O	48	32,50	32,75
$C^8NH^6CuO^6$	147,7	100,00	100,00

Silberoxydsalz. — Aus dem Barytsalz fällt Silbersalpeter weissen krystallischen Niederschlag, auch scheiden sich beim Stehen des Filtrats kleine glänzende an den Seitenkanten zugeschärfte Tafeln des 2- und 1-gliedrigen Systems ab. S. d. Winkelgrösse a. a. O. — Schwärzt sich rasch am Lichte. Die schwierig erfolgende Lösung in kaltem Wasser verändert sich nicht beim Kochen, aber das feste Salz schwärzt sich in kochendem Wasser ohne sich zu lösen.

	Säulen.		Teuchert. Mittel.
8 C	48	21,43	20,89
N	14	6,25	6,12
6 H	6	2,68	2,68
Ag	108	48,21	48,53
6 O	48	21,43	21,78
$C^8NH^6AgO^6$	224	100,00	100,00

Die Säure löst sich in wässrigem, nicht in absolutem *Weingeist* und nicht in *Aether*.

* Trisuccinamid (V, 290).

$C^{24}N^2H^{12}O^{12} = N^2,3C^8H^4O^4$.

Gerhardt u. Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 162; vorl. Mitth. *Compt. rend.* 38, 457; *Ann. Pharm.* 90, 103; *Lieb. Kopp* 1856, 507.

Biazoture de succinyle. — Man lässt in 2 Th. wasserfreiem Aether gelöstes Chlorsuccinyl auf 2 At. Silbersuccinimid (V, 289) einwirken. $C^8H^4O^4Cl^2 + 2C^8H^4O^4AgN = 2AgCl + C^{24}N^2H^{12}O^{12}$.

Kleine Säulen oder dreiseitige Blättchen von 83° Schmelzpunkt. Löst sich in wässrigem Weingeist unter Bildung von Succinimid, wenig in Aether.

			Gerhardt u. Chiozza.
24 C	144	51,43	51,4
2 N	28	10,00	
12 H	12	4,28	4,5
12 O	96	34,29	
$C^{24}N^2H^{12}O^{12}$	280	100,00	

Stickstoffkern $C^8NAdH^2O^4$.

Dialursäure (V, 291).

$C^8N^2H^4O^8 = C^8NAdH^2O^4,O^4$.

Strecker u. Mosling. *Ann. Pharm.* 113, 53.
Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 11.

Tartronharnstoff. Baeyer.

Bildung. Aus Alloxan neben Oxaluramid in Berührung mit Blausäure und Ammoniak, neben Oxalursäure in Berührung mit Blausäure und kohlensaurem oder essigsaurem Kali. Strecker. — Aus Alloxantin durch 2-fach-schwefligsaures Ammoniak, Wuth (*Ann. Pharm.* 108, 45), durch Natriumamalgam. Baeyer. — Aus Bibrombarbitursäure durch Hydrothion. Baeyer.

Darstellung. 1. *Aus Alloxan.* Man verwandelt 1 Pfund Harnsäure nach V, 307, 3 durch Anrühren mit Salzsäure und Eintragen von chlorsaurem Kali in Alloxan, welches man durch Auflösen in wenig warmem Wasser von unzersetzter Harnsäure trennt, mit Thierkohle entfärbt und auf ein Mal vermischt mit einer heissen Lösung von 1 Pfund Zinn in Salzsäure und ferner mit so viel starker Salzsäure, dass das Volum der Flüssigkeit 4 Liter beträgt. Nach eintägigem Stehen ist die Dialursäure auskrystallisirt, welche man wäscht, presst und im Vacuum trocknet. Ihre Menge beträgt etwa 50 Proc. der Harnsäure. — Bei weniger Salzsäure krystallisirt dialursaures Zinnoxydul, bei langsamen und kalten Vermischen der Lösungen Alloxantin. Baeyer. — 2. *Aus Alloxantin.* Man zerreibt Alloxantin mit Wasser zum Brei, trägt Natriumamalgam ein, reibt weiter, so lange das Amalgam noch wirkt, und zerlegt das dialursaure Natron mit heisser Salzsäure. Baeyer.

Zersetzungen. Feuchte Dialursäure verwandelt sich an der *Luft* rasch in Alloxantin. Baeyer (Vergl. V, 292). — Beim *Erhitzen* von Dialursäure in Glycerin auf 150° werden Hydurilsäure, Ammoniak, Kohlensäure und Ameisensäure gebildet. Baeyer.

Dialursaures Kali. — Fällt nieder beim Vermischen von wässrigem Alloxan mit Blausäure und kohlensaurem Kali, welches man zusetzt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und wird durch Lösen in kalter Kalilauge und Fällen mit nicht zu viel Essigsäure farblos erhalten. Strecker u. Mosling.

			Strecker u. Mosling.
8 C	48	26,36	26,4
2 N	28	15,37	15,0
3 H	3	1,64	2,0
K	39,1	21,47	20,8
8 O	64	35,16	35,8
$C^8N^2H^3KO^8$	182,1	100,00	100,0

Dialursaures Zinnoxydul. — Wird bei Darstellung von Dialursäure erhalten, falls man weniger Salzsäure anwendet. — Harte Krusten, aus heisser Salzsäure in Nadeln krystallisirend, erst durch viel starke Salzsäure zersetzbar. Baeyer.

Hydurilsäure (V, 293).

$C^{16}N^4H^6O^{12} = C^{16}N^4H^6O^6,O^6$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 11; *Par. Soc. Bull.* 6, 50; *Lieb. Kopp* 1863, 622. — Vorläuf. *Ann. Pharm.* 119, 126. — *Krit. Zeitschr.* 1862, 289.

Malonharnstoff mit Tatronharnstoff minus Wasser. Baeyer.

Bildet sich beim Erhitzen von Dialursäure, welche in Glycerin gelöst oder vertheilt ist, wobei das Glycerin nicht verändert wird. $5(C^8N^2H^4O^8$ (Dialurs.) $= 2(C^{16}N^4H^5(NH^4)O^{12}) + 6CO^2 + C^2H^2O^4$. — Beim Einwirken von Hydriod auf Bibrombarbitursäure. S. diese.

Man erhitzt 9 Th. völlig getrocknete Dialursäure mit 5 Th. Glycerin gemengt auf 140 bis 150°, so lange noch Kohlensäure entweicht und bis der Rückstand fest geworden, steigert die Temperatur kurze Zeit auf 160°, lässt erkalten und wäscht das Glycerin fort, wo saures hydurilsaures Ammoniak bleibt. Aus der Lösung dieses Salzes in Ammoniakwasser fällt Salzsäure amorphe Hydurilsäure, welche man mit überschüssiger *kalter* Salzsäure übergiesst und nachdem sie krystallisch geworden mit verdünnter Salzsäure auswäscht. Oder sicherer: man löst das Ammoniaksalz in nicht überschüssigem kochenden Ammoniakwasser und fällt mit Kupfervitriol, wo schwarze wasserfreie oder bei kälteren Lösungen rothe gewässerte Warzen von hydurilsaurem Kupferoxyd erscheinen. Durch Eintragen in heisse Salzsäure wird die Hydurilsäure als krystallischer Niederschlag erhalten, jedoch nur dann kupferfrei, wenn man zum Waschen verdünnte Salzsäure, nicht wenn man Wasser dazu anwendet.

Eigenschaften. Die Säure ist 2-fach- oder 4-fach-gewässert und wird durch Trocknen bei 140° wasserfrei erhalten.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
16 C	96	37,79	37,66
4 N	56	22,05	21,80
6 H	6	2,37	2,53
12 O	96	37,79	38,01
$C^{16}N^4H^6O^{12}$	254	100,00	100,00

Schlieper (V, 294), welcher die Säure nur ein Mal und zufällig erhielt, vermochte nicht alles Kali zu entfernen, daher er zu wenig Kohle fand.

Zersetzungen. Aus der Lösung von Hydurilsäure in *rauchender Salpetersäure* krystallisirt Alloxan, aber schwächere Salpetersäure erzeugt nacheinander Violursäure, Violantin, endlich bei vollständiger Einwirkung der Salpetersäure Dilitursäure. Schlieper's *Nitrohydurilsäure* (V, 294) wird nicht bei Anwendung reiner Hydurilsäure erhalten, aber bei Anwendung von kali- oder ammoniakhaltiger Hydurilsäure treten die von ihm beschriebenen Erscheinungen ein, und scheidet sich saures dilitursaures Kali aus, welches die Zusammensetzung von Schlieper's Nitrohydurilsäure zeigt. — Beim Kochen von hydurilsaurem *Silberoxyd* mit Wasser wird unter Reduction des Oxydes eine Säure = *Oxyhydurilsäure* erzeugt, welche sich mit salzsaurem Eisenoxyd blutroth färbt, auch durch Kochen von Hydurilsäure mit *Eisenchlorid* zu erhalten. Auch *Bleisuperoxyd* wirkt zersetzend. — Bildet mit *Brom* Alloxan und Alloxanbromid. $C^{16}N^4H^6O^{12} + 2HO + 6Br = C^8N^2H^2O^8 + C^8N^2H^2Br^2O^6 + 4HBr$. — Wird durch *chlorsaures Kali* und *Salzsäure* in Bichlorhyduril-

säure verwandelt. — Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, schmelzendes *Kali* wirkt langsam ein und erzeugt Oxalsäure, ohne dass die Masse sich schwärzt. — Wird nicht durch *reducirende Substanzen* verändert.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — *Zweifach-* und *vierfach-gewässerte Hydurilsäure.* a. Die aus conc. heisser Lösung durch Salzsäure gefällte Säure bildet rhombische Tafeln, welche bei 140° 6,86 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 6,77 Proc. HO) verlieren. — b. Die Krystalle lösen sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, aus letzterem mit 4 At. Wasser in Nadeln anschiessend.

	Nadeln.		Baeyer.
16 C	96	33,10	33,7
4 N	56	19,31	
10 H	10	3,45	3,6
16 O	128	44,14	
$C^{16}N^4H^6O^{12}+4Aq$	290	100,00	

Die Säure löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser nur theilweis fällbar. Sie löst sich schwieriger in *Salzsäure* als in Wasser.

Die Säure ist *zweibasisch*, sie löst sich in Ammoniak, wässrigen Alkalien, zersetzt Chlormetalle unter Bildung von (einfach-) sauren, essigsaure Salze unter Bildung von halb-sauren Salzen. Die durch doppelte Zersetzung ihrer leicht löslichen Salze erhaltenen Niederschläge halten meist Doppelsalze. — Aus den alkalischen Salzen fällt Salzsäure die Säure als kreideweissen Niederschlag, welcher beim Uebergiessen mit Salzsäure krystallisch wird.

Hydurilsaures Ammoniak. — a. *Halb.* — Krystallisirt beim Abdampfen oder Erkalten einer heiss gesättigten Lösung des einfach-sauren Salzes in Ammoniakwasser, und zwar bei schnellem Erkalten in Nadeln mit 2 At. Wasser, in welcher Form es auch durch Hydrothion-Ammoniak gefällt wird. Beim Stehen oder Abdampfen erscheinen grosse Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems (s. Rammelsberg's Messungen: *Ann. Pharm.* 127, 19), welche an der Luft verwittern. Löst sich in reinem, sehr leicht in ammoniakhaltigem Wasser, durch Weingeist fällbar.

	Nadeln.		Baeyer.		Krystalle.		Baeyer.
16 C	96	31,4	31,8	16 C	96	28,0	28,5
6 N	84	27,4	27,6	6 N	84	24,5	24,4
14 H	14	4,6	4,8	16 H	16	5,3	5,4
14 O	112	36,6	35,8	16 O	128	42,2	41,7
$C^{16}N^4H^4(2NH^4)O^{12}+2Aq$	306	100,0	100,0	+ 4Aq	324	100,0	100,0

b. *Einfach.* — Wird aus Dialursäure und Glycerin als gelbes körniges Pulver, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Körnern und Krusten erhalten. Aus der Lösung in heissem Ammo-

niakwasser durch Essigsäure fällbar. Starke Säuren entziehen nur einen Theil des Ammoniaks.

	Körner bei 140°.		Baeyer.
16 C	96	35,42	35,2
5 N	70	25,83	
9 H	9	3,32	3,4
12 O	96	35,43	
$C^{16}N^4H^5(NH^4)O^{12}$	271	100,00	

Das *Kalisalz,* durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure erhalten, hält wechselnde Mengen Kali, so auch das durch Weingeist gefällte Salz.

Hydurilsaures Natron. — Halb. — Man säuert die Lösung von Hydurilsäure in Natronlauge mit Essigsäure an und versetzt mit Weingeist. — Farblose kleine glänzende Säulen, leicht in heissem Wasser löslich.

	Krystalle.		Baeyer.
$C^{16}N^4H^4O^{12}$	252	68,11	
2 Na	46	12,43	12,3
8 HO	72	19,46	19,5
$C^{16}N^4H^4Na^2O^{12} + 8Aq$	370	100,00	

Barytsalz. — Halb. — Durch heisse wässrige Hydurilsäure aus essigsaurem Baryt als amorpher Niederschlag fällbar, der bald krystallisch wird und bei 220° 2 At. Wasser verliert.

			Baeyer.
$C^{16}N^4H^4O^{12}$	252	61,91	
2 Ba	137	33,67	33,6
8 HO	18	4,42	4,2
$C^{16}N^4H^4Ba^2O^{12} + 2Aq$	407	100,00	

Das Ammoniaksalz fällt aus salzsaurem Baryt Nadeln eines Doppelsalzes.

Kalksalze. — a. *Halb.* — Aus der Säure und essigsaurem Kalk. Amorpher Niederschlag, welcher beim Stehen krystallisch wird. Verliert bei 130° 6,0 Proc. Wasser und hält dann 12,3 Proc. Calcium (Rechn. = 12,2 Proc. Ca), im lufttrocknen Zustande 11,8 Proc. Calcium (Rechn. = 11,6 Proc. Ca). Also wohl $C^{16}N^4H^4Ca^2O^{12} + 6Aq$, von welchem Wasser 2 At. (Rechn. = 5.2 Proc. HO) bei 130° fortgehen.

b. *Einfach.* — $C^{16}N^4H^5CaO^{12} + 8Aq$. — Durch Vermischen von wässriger Hydurilsäure mit salzsaurem Kalk. — Kleine glänzende Säulen mit 6,35 Proc. Calcium (Rechn. = 6,5 Proc. Ca). Löst sich nicht in Wasser.

Zinkoxydsalze. — a. *Halb.* $C^{16}N^4H^4Zn^2O^{12} + 4Aq$. — Weisser, anfangs amorpher, dann krystallisch werdender Niederschlag mit 18,4 Proc. Zink und 11,2 Proc. Wasser (Rechn. 18,4 Proc. Zn u. 10,2 HO); durch Vermischen von wässriger Hydurilsäure mit überschüssiger Chlorzinklösung zu erhalten. — Versetzt man die Säure mit weniger Chlorzink, so erscheinen glänzende Nadeln des *1-fach-sauren* Salzes = $C^{16}N^4H^5ZnO^{12}$ mit 8,9 Proc. Zink (Rechn. = 9,1 Proc. Zn).

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser grün werdender Niederschlag, das *Eisenoxydsalz* ein dunkelgrüner Niederschlag. Die wässrige Säure färbt

salzsaures Eisenoxyd tiefgrün. — Die Säure fällt aus *Bleizucker* weissen, in Salpetersäure, nicht in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Hydurilsaures Kupferoxyd. — a. *Halb.* — Durch Eintragen von Hydurilsäure in überschüssiges essigsaures Kupferoxyd oder durch doppelte Zersetzung des halbsauren Natron- oder Ammoniaksalzes mit Kupfervitriol. Scheidet sich aus kalten Lösungen in wasserhaltigen rothen kurzen Nadeln, aus heissen conc. als dunkelbraunrother Niederschlag, auch werden die Nadeln beim Erhitzen durch Wasserverlust braun und röthen sich wieder in Berührung mit Wasser.

	Rothe Nadeln.		Baeyer.
2 Cu	63,4	16,36	15,65
4 N	56	14,46	14,85
$C^{16}H^4O^{12}$	196	50,59	
8 HO	72	18,59	18,90
$C^{16}N^4H^4Cu^2O^{12} + 8Aq$	387,4	100,00	

b. *Einfach.* — $C^{16}N^4H^5CuO^{12} + 8Aq$. — Wird durch Eintragen von essigsaurem Kupferoxyd oder von Kupfervitriol in überschüssige wässrige Hydurilsäure in feinen gelben Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen sich röthen, 20,7 Proc. Wasser (8 At. = 20,2 Proc. HO) verlieren und 8,85 Proc. Kupfer (Rechn. = 8,9 Proc. Cu) halten. Beim Vermischen heisser Lösungen entsteht rothes wasserfreies Salz.

Hydurilsäure erzeugt mit *essigsaurem Silberoxyd* kleine glänzende Säulen, die bald grau werden und sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. S. oben.

Die Säure löst sich sehr wenig in *Weingeist.*

* Bichlorhydurilsäure (V, 294).

$C^{16}N^4H^4Cl^2O^{12} = C^{16}N^4H^4Cl^2O^6,O^6$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 26; *Par. Soc. Bull.* 6, 50; *Lieb. Kopp* 1863, 625.

Man trägt in einen Brei von Hydurilsäure mit starker Salzsäure zerriebenes chlorsaures Kali in kleinen Antheilen, so lange dasselbe noch einwirkt und bis sich reichlich Euchlorin entwickelt, und wäscht das weisse Pulver mit Wasser. Es ist durch Auflösen in Vitriolöl und vorsichtigen Zusatz von Wasser in Krystallen zu erhalten, welche bei 120° wasserfrei werden.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
16 C	96	29,72	29,8
4 N	56	17,34	17,35
4 H	4	1,24	1,5
2 Cl	71	21,98	
12 O	96	29,72	
$C^{16}N^4H^4Cl^2O^{12}$	323	100,00	

Wird nicht durch *Chlor* verändert, durch warme *Salpetersäure* langsam unter Bildung von Dilitursäure angegriffen. — Ihre Lösung in *Alkalien* röthet sich beim Kochen unter Bildung von Chlormetall.

Verbindungen. — *Gewässerte Säure.* Kleine rhombische Krystalle, welche bei 120° 10,4 Proc. = 4 At. Wasser verlieren (Rechn. = 10,0 Proc. HO).

	Krystalle.		Baeyer. Mittel.
16 C	96	26,74	26,8
4 N	56	15,60	15,45
8 H	8	2,23	2,5
2 Cl	71	19,78	
16 O	128	35,65	
$C^{16}N^4H^4Cl^2O^{12} + 4Aq$	359	100,00	

Die Säure löst sich kaum in kaltem und heissem *Wasser*. Sie löst sich besonders in warmen wässrigen *Alkalien*, durch Salzsäure fällbar.

Kalisalz. — $C^{16}N^4H^2K^2Cl^2O^{12} + 4$ Aq. — Kleine sechsseitige Tafeln oder weisses Krystallpulver, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. — Hält 18,06 Proc. Kalium und 16,38 Proc. Chlor, obiger Formel entsprechend (Rechn. = 17,9 Proc. K, 16,3 Cl), aber verliert bei 120° kein Wasser und röthet sich bei stärkerem Erhitzen.

Alloxansäure (V, 295).

$C^8N^2H^4O^{10} = C^8NAdH^2O^4,O^6$.

Versetzt man die bei Darstellung von Alloxan nach V, 306 (Methode von Schlieper) erhaltene Mutterlauge mit überschüssiger Kreide, so scheiden sich, indem der entstehende 2-fach-kohlensaure Kalk das Alloxan in Alloxansäure umwandelt, Krystalle und Rinden von alloxansaurem Kalk aus, welche man durch Abschlämmen von der Kreide sondert. Sie werden durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt. Aus dem Kalksalz wird durch Erhitzen mit wässrigem kohlensauren Ammoniak das Ammoniaksalz, aus diesem durch Fällen mit Bleizucker das Bleisalz erhalten, welches durch Zerlegen mit Hydrothion unter Weingeist eine Lösung von Alloxansäure liefert. Dieselbe lässt beim Verdunsten auch im Vacuum die Säure als zähe saure Masse, welche erst allmählich krystallisch erstarrt. Städeler.

Die beim *Erhitzen* von Alloxansäure entstehenden Körper sind Allantursäure (Schlieper's Diffluan) und Hydantoïn, auch durch *Hydriod* wird Hydantoin mit wenig Allantursäure gebildet. $C^8N^2H^4O^{10} + 2HJ = C^6N^2H^4O^4$ (Hydantoïn) $+ 2CO^2 + 2HO + 2J$. Baeyer (*Ann. Pharm.* 119, 126). S. auch Städeler (*Ann. Pharm.* 78, 291).

Alloxansaurer Kalk. — *Einfach.* Glasglänzende durchsichtige schiefe sechsseitige Säulen, durch Zurücktreten von 2 Säulenflächen spitzen Rhomboëdern ähnlich. Diese halten 6 At. Wasser, also 1 At.

mehr als SCHLIEPER's Salz (V, 299), von dem sie neben Vitriolöl 4,2 Proc. = 1 At. (Rechn. = 3,86 Proc.) abgeben, dabei weiss und undurchsichtig werdend. Sie verlieren dann bei 100° noch 19,7 Proc. Wasser (5 At. = 20 Proc. HO). STÄDELER (*Ann. Pharm.* 97, 120).

	Bei 100°.		STÄDELER.
8 C	48	21,43	21,12
2 N	28	12,50	12,72
8 H	8	3,57	3,63
14 O	112	50,00	49,94
CaO	28	12,50	12,59
$C^8N^2H^8CaO^{10} + 5Aq$	224	100,00	100,00

Stickstoffkern C^8NAdO^6.

Alloxan (V, 305).

$C^8N^2H^2O^8 = C^8NAdO^6,O^2$.

Mesoxalharnstoff. BAEYER.

Fand sich als Bestandtheil eines bei Darmkatarrh abgehenden Schleims durch Dialyse trennbar. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 121, 80).

Wird auch durch Zersetzung von Harnsäure mit kaltem wässrigen Brom oder Chlor erzeugt. HARDY.

BAEYER hält das 2-fach-gewässerte Alloxan (V, 311) für die Harnstoffverbindung der gewässerten Mesoxalsäure, $C^6H^4O^{12}$ (*Suppl.* 630), das von GMELIN durch Trocknen bei 150 bis 160° erhaltene wasserfreie für die Harnstoffverbindung der wasserfreien Mesoxalsäure, $C^6H^2O^{10}$. (*Privatmittheil.*)

Zersetzungen. (V, 308). 1 *a.* Krystallisirtes Alloxan zeigte sich nach mehrjährigem Aufbewahren völlig verändert und hielt viel Alloxantin neben 2 anderen krystallisirbaren Producten. GREGORY (*Ann. Pharm.* 87, 126). R. OTTO (*Krit. Zeitschr.* 9, 107 und 256). — Zu 2. Das bei 150° getrocknete Alloxan erweicht bei 260° ohne mehr Wasser zu verlieren, aber ist jetzt zum ziegelrothen Pulver geworden, welches die Zusammensetzung des Alloxans zeigt (33,2 Proc. C, 1,9 H), sich in Wasser mit dunkelrother Farbe löst und mit Basen Isoalloxansäure bildet; es wird an feuchter Luft oder unter Wasser wieder zu farblosem Alloxan. HARDY (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 372). — Zu 4. Bei anhaltendem Kochen mit sehr verdünnter *Schwefelsäure* wird eine reichliche Krystallisation von saurem hydurilsauren Ammoniak erhalten; ist die Säure etwas concentrirter, so entstehen anfangs Alloxantin und Dialursäure, dann scheidet sich unter Verschwinden der Dialursäure ein schwerlösliches Ammoniaksalz aus, welches Eisenchlorid nicht grünt. FINCK (*Ann. Pharm.* 132, 303). — Zu 5. Krystallisirt aus der Lösung in wässriger *schwefliger Säure* bei freiwilligem Verdunsten unverändert, in der Wärme als Alloxantin. WUTH. —

ie Reduction zu Alloxantin, welches dann mit dem entstehenden Ammoniak
ı Murexid wird, bewirken auch Alanin oder Glycin. STRECKER. S. *Suppl.*
49, 8, woselbst statt Wasseraufnahme Wasser*stoff*aufnahme zu lesen ist. —
u 12. *Cyankalium* erzeugt ausser dem von LIEBIG u. WÖHLER be-
ıerkten dialursauren auch oxalursaures Kali; beim Vermischen von
ässrigem Alloxan mit Blausäure und Ammoniak werden Dialursäure,
xaluramid und Kohlensäure gebildet. STRECKER. Gelbes und rothes
lutlaugensalz bewirken dieses Zerfallen nicht, Aethylamin mit Blausäure an-
ewandt bildet dem Oxaluramid ähnliche Krystalle, so wirken auch Anilin
ıd Toluidin, nicht aber Piperidin. STRECKER (*Ann. Pharm.* 113, 47). —
6. Bildet beim Erhitzen mit *Iodvinafer* Alloxantin und saures oxal-
aures Ammoniak. HLASIWETZ u. BUKEISEN (*Ann. Pharm.* 103, 210).

Aus Alloxan und *2-fach-schwefligsauren Alkalien* werden die
ereits von GREGORY (V, 309) beobachteten) Verbindungen erhalten. WUTH.

Alloxan mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak. — Leichter
öslich wie die Kaliverbindung. Verliert bei 100° 7,1 Proc. = 2 At.
Vasser (Rechn. = 6,9 Proc. HO) WUTH.

				Wuth.
8	C	48	18,53	18,55
3	N	42	16,21	15,50
9	H	9	3,47	3,65
12	O	96	37,07	38,00
	S^2O^4	64	24,72	24,30
$^8N^2H^2O^8,NH^4O,HO,S^2O^4+2Aq$		259	100,00	100,00

Alloxan mit 2-fach-schwefligsaurem Kali. — Aus der Lösung
on Alloxan in warmem wässrigen 2-fach-schwefligsauren Kali scheiden
ch grosse gut ausgebildete Krystalle, welche bei 100° 6,4 Proc. =
At. Wasser verlieren. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem
Vasser. WUTH.

	Neben Vitriolöl.			Wuth.
8	C	48	17,14	17,1
2	N	28	10,00	
5	H	5	1,77	2,3
	K	39,1	13,96	14,05
	S^2O^4	64	22,85	23,2
12	O	96	34,28	
$^8N^2H^2O^8,KO,HO,S^2O^4+2Aq$		280,1	100,00	

Alloxan mit 2-fach-schwefligsaurem Natron. — Grosse Kry-
talle, welche bei 100° 9,7 Proc. = 3 At. Wasser verlieren (Rechn.
= 9,8 Proc. HO). Löst sich leichter als das Kalisalz in Wasser. WUTH.

				Wuth.
8	C	48	17,58	18,1
2	N	28	10,26	
6	H	6	2,19	2,7
	Na	23	8,43	8,5
	S^2O^4	64	23,44	22,9
13	O	104	38,10	
$^8N^2H^2O^8,NaO,HO,S^2O^4+3Aq$		273	100,00	

Aus den wässrigen Lösungen dieser Verbindungen fällen Baryt- und Silbersalze schwefligsaures Salz. WUTH (*Ann. Pharm.* 108, 41).

* Isoalloxansäure (V, 311).

$C^8N^2H^4O^{10} = C^8NAdH^2O^4,O^6$.

L. HARDY. *Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 372; *Par. Soc. Bull.* (2) 1, 445; *Ann. Pharm.* 133, 134; *Lieb. Kopp* 1864, 631.

Das durch Erhitzen von Alloxan auf 260° erhaltene ziegelrothe wasserfreie Alloxan bildet beim Behandeln mit Alkalien isoalloxansaure Salze, aus denen die Isoalloxansäure nicht isolirt werden kann, da sie sich in farblose Producte zersetzt. HARDY. Die Färbung rührt wahrscheinlich von Murexid her und ist die Isoalloxansäure wohl nur gefärbte Alloxansäure. BAEYER (*Privatmittheil.*).

Die Säure ist zweibasisch, sie bildet schön gefärbte Salze und leicht Doppelsalze.

Ammoniaksalz. — Man trägt auf 260° erhitztes Alloxan in kaltes conc. Ammoniakwasser, wo sich eine tief blaurothe Lösung bildet, welche dann krystallisch erstarrt, oder mit Weingeist vermischt das Salz absetzt. — Rothes Pulver, luftbeständig, in reinem und leichter in ammoniakhaltigem Wasser löslich und dasselbe stark färbend; durch Erhitzen mit Wasser wird eine farblose Lösung erhalten. — Löst sich nicht in Weingeist und Aether.

			HARDY. Mittel.
8 C	48	24,74	24,52
4 N	56	28,86	28,95
10 H	10	5,16	4,87
10 O	80	41,24	41,66
$C^8N^2H^2(2NH^4)O^{10}$	194	100,00	100,00

Kalisalz. — Die Lösung des erhitzten Alloxans in Kalilauge ist tief indigblau, bei Verdünnung violett und durch Weingeist fällbar.

Durch Vermischen des wässrigen Ammoniaksalzes mit salpetersauren *Erdalkalien* werden Doppelsalze erhalten, von denen das Ammoniak-Barytsalz ein violettes, das Ammoniak-Strontiansalz ein rothes, das Ammoniak-Kalksalz ein hellrothes Pulver ist. Auch die isoalloxansauren Alkalien bilden dergleichen Doppelsalze.

Silbersalz. — Aus der wässrigen Lösung des erhitzten Alloxans durch Silbersalpeter als rothes Pulver fällbar, wobei die Flüssigkeit gefärbt bleibt, aber mit Weingeist noch Salz abscheidet. — Schön dunkelrothes Pulver, in viel Wasser, wenig in Weingeist löslich.

			HARDY.
8 C	48	17,97	17,1
2 N	28	10,49	11,8
3 H	3	1,12	2,1
Ag	108	40,47	40,5
10 O	80	29,95	28,5
$C^8N^2H^3AgO^{10}$	267	100,00	100,0

Aus isoalloxansaurem Ammoniak fällt Silbersalpeter das *Ammoniak-Silbersalz* als blauen, in Weingeist wenig löslichen Niederschlag.

			Hardy.
8 C	48	16,90	17,5
3 N	42	14,79	14,3
6 H	6	2,11	
Ag	108	38,03	37,9
10 O	80	28,17	
$C^8N^2H^2Ag(NH^4)O^{10}$	284	100,00	

Uramil (V, 311).

$$C^8N^3H^5O^6 = C^8NAd^2HO^4,O^2.$$

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 4 und 210.

Amidobarbitursäure oder *Tatronuramid.* Baeyer. — Einerlei mit Murexan (V, 333). Beilstein. Gerhardt.

Wird am besten durch Kochen von thionursaurem Ammoniak mit Säuren erhalten, beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak erhält man es gefärbt, auch bei zu wenig Wasser mit Hydurilsäure verunreinigt. — Bildet sich ferner aus Violursäure beim Reduciren mit Hydrothion oder Hydriod ($C^8N^2H^3(NO^2)O^6$ (Violursäure) + 4HJ = $C^8N^2H^3AdO^6$ + 2HO + 4J), aus Violantin, welches durch Hydriod völlig in Uramil, durch Hydrothion in Uramil und Dilitursäure verwandelt wird.

Uramil bildet beim Kochen mit cyansaurem Kali pseudoharnsaures Kali. Baeyer.

Dilitursäure (V, 313).

$$C^8N^3H^3O^{10} = C^8N^2H^3XO^6.$$

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 211; *Par. Soc. Bull.* 6, 52; *Lieb. Kopp* 1863, 629.

Nitrobarbarbitursäure.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure *a.* auf Barbitursäure: $C^8N^2H^4O^6$ + HO,NO^5 = $C^8N^2H^3XO^6$ + 2HO. *b.* auf Hydurilsäure: $C^{16}N^4H^6O^{12}$ + $2HO,NO^5$ = $C^8N^2H^3XO^6$ + $C^8N^2H^2O^8$ (Alloxan) + HO,NO^3 + 2HO; *c.* auf Violursäure; $C^8N^2H^3(NO^2)O^6$ + 2O = $C^8N^2H^3XO^6$.

Schlieper, welcher dilitursaures Ammoniak ein Mal und zufällig erhielt, bildete aus Alloxantin durch Einkochen mit Salzsäure (indem anfangs Dialursäure entstand) hydurilsaures Ammoniak, welches dann durch Salpetersäure in dilitursaures Ammoniak überging.

Darstellung. Man erwärmt Hydurilsäure mit Salpetersäure, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und die gelbe Lösung mit Ammoniak einen rein weissen, nicht mehr röthlichen Niederschlag liefert, presst den nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystallbrei und lässt aus wenig heissem Wasser krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt neben Alloxan etwas Dilitursäure, durch Fällen mit Ammoniak oder Eisenvitriol zu gewinnen.

Die Krystalle sind 6-fach-gewässerte Säure, welche durch Erhitzen auf 110° wasserfrei erhalten wird.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	27,74	27,85
3 N	42	24,27	24,55
3 H	3	1,73	1,98
10 O	80	46,26	45,62
$C^8N^3H^3O^{10}$	173	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim *Erhitzen* mit Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und lässt eine braunrothe Masse. Beim Erhitzen in Glycerin wird ein Theil zu Violursäure reducirt, ein anderer unter Gasentwicklung zersetzt. — 2. Entwickelt beim Erwärmen mit *Chlorkalk* viel Chlorpikrin. — 3. *Brom* und wenig Wasser bilden bei 100° aus Dilitursäure Salpetersäure und Bromalloxan. $C^8N^2XH^3O^6 + 4Br + 2HO = C^8N^2H^2Br^2O^6 + 2HBr + HO,NO^5$. — 4. Dilitursäure ist beständiger gegen Reductionsmittel als Violursäure, wird nicht durch wässriges oder weingeistiges *Hydrothion*, aber durch *Hydriod* reducirt, dabei Uramil und Iod bildend: $C^8N^2XH^3O^6 + 6HJ = C^8N^2AdH^3O^6 + 4HO + 6J$. — 5. Warmes wässriges *Cyankalium* bildet mit dilitursaurem Eisenoxydul Blutlaugensalz, violursaures und dilitursaures Kali.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Sechsfach-gewässerte Dilitursäure.* Farblose quadratische Säulen und Blättchen, welche an der Luft verwittern und bei 110 bis 120° 23,2 Proc. = 6 At. Wasser verlieren (Rechn. = 23,8 Proc. HO). — Löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser mit intensiv gelber Farbe.

Die Säure ist *dreibasisch*, bildet vorzugsweise einfachsaure Salze, welche bis auf das Natronsalz schwerlöslich oder unlöslich sind. Aus den Salzen wird sie nicht durch Mineralsäuren geschieden. Die Salze sind gelb oder weiss.

Dilitursaures Ammoniak. — *Einfach.* — Bildet sich stets beim Zusammentreffen von Dilitursäure mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen, und fällt als weisser krystallischer Niederschlag, bei Verdünnung in kleinen vereinigten Säulen nieder, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich leicht bläulich färben und in Blättchen übergehen. — Verglimmt beim Erhitzen. Wird durch Ammoniak oder Salpetersäure nicht verändert, durch conc. Kalilauge gelbgefärbt, durch verdünnte unter Ammoniakentwicklung gelöst. Wird aus der Lösung in Vitriolöl durch Wasser unverändert gefällt.

	Krystalle.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	25,26	25,23
4 N	56	29,47	30,06
6 H	6	3,15	3,46
10 O	80	42,12	41,25
$C^8N^2XH^2(NH^4)O^6$	190	100,00	100,00

Hierher gehört Schlieper's Ammoniaksalz (V, 313).

Dilitursaures Kali. — a. *Halb.* — $C^8N^2XHK^2O^6$. Schlieper's neutrales Kalisalz (V, 314). Zerfällt mit Wasser theilweis in einfachsaures Salz. Löst sich nicht in conc. Kalilauge. Explodirt beim Benetzen mit Vitriolöl. Hält 30,9 Proc. Kalium (Rechn. = 31,3 Proc. K).

b. *Einfach.* — $C^8N^2XH^2KO^6$. Schlieper's saures Salz (V, 314). Wird auch beim Zusammentreffen von Dilitursäure mit Kalisalzen gebildet und scheidet sich aus verdünnter Lösung in Würfeln. Frei von Krystallwasser, löst sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser. Hält 18,4 Proc. Kalium (Rechn. = 18,5 Proc. K).

Dilitursaures Natron. — $C^8N^2XH^2NaO^6 + 4Aq$. Das heisse conc. Gemisch von Dilitursäure mit wässrigem essigsauren Natron setzt beim Erkalten farblose lange Nadeln ab, auch aus dem Barytsalz durch schwefelsaures Natron zu erhalten. Löst sich leicht in Wasser. Etwas verwittertes Salz hielt 12,9 Proc. Wasser (4 At. = 15,6 Proc. HO), nach dem Trocknen 11,8 Proc. Natrium.

Dilitursaurer Baryt. — Aus essigsaurem Baryt und Dilitursäure werden feine Nadeln erhalten, nicht zersetzbar durch Schwefelsäure, aber durch schwefelsaure Salze. Wird durch Chlorbarium zum folgenden Salz.

Chlorbarium mit dilitursaurem Baryt. — Scheidet sich beim Vermischen von heisser wässriger Dilitursäure mit Chlorbarium in schönen schweren gypsähnlichen Zwillingskrystallen aus.

		Krystalle.		Baeyer.
8	C	48	13,24	13,1
3	N	42	11,59	
4	H	4	1,10	1,4
2	Ba	137	37,79	37,55
	Cl	35,5	9,79	9,9
12	O	96	26,49	
$C^8N^2XH^2BaO^6,BaCl + 2Aq$		362,5	100,00	

Dilitursaurer Kalk. — $C^8N^2XH^2CaO^6 + 4Aq$. — Feine weisse Nadeln, aus essigsaurem Kalk und Dilitursäure zu erhalten. — Verliert bei 140° 9,5 Proc., etwa = 2 At. Wasser (Rechn. = 7,9 Proc. HO) und hält dann 9,55 Proc. Calcium (Rechn. für $C^8N^2XH^2CaO^6 + 2Aq = 9,5$ Ca).

Das *Bleioxydsalz* ist ein gelbweisser Niederschlag.

Dilitursaures Eisenoxydul. — Durch Vermischen von wässriger Dilitursäure mit Eisenvitriol in schwach grünlich-weissen Nadeln zu erhalten. Die Nadeln = $C^8N^2XH^2FeO^6 + 8Aq$ verwittern im Exsiccator und bräunen sich dabei, sie werden an feuchter Luft wieder weiss. Sie verlieren bei 120°, indem sie dunkelbraun werden, 20,1 Proc. Wasser (6 At. = 19,8 Proc. HO) und verglimmen in stärkerer Hitze. Das getrocknete Salz ist hygroskopisch.

	Bei 120°.		Baeyer.
8 C	48	22,02	22,85
3 N	42	19,27	
4 H	4	1,83	2,11
Fe	28	12,84	12,70
12 O	96	44,04	
$C^8N^2XH^2FeO^6 + 2Aq$	218	100,00	

Dilitursaures Eisenoxyd. — Aus wässriger Dilitursäure und salzsaurem Eisenoxyd. — Kleine hellgelbe Warzen, welche bei 110 bis 120° 22,6 Proc. = 18 At. Wasser (Rechn. = 22,1 Proc. HO) verlieren, ziegelroth werden und in stärkerer Hitze explodiren. Löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
$C^{24}N^9H^6O^{30}$	516	90,21	
2 Fe	56	9,79	9,35
$3C^8N^2XH^2O^5,Fe^2O^3$	572	100,00	

Dilitursaures Kupferoxyd. — $C^8N^2XH^2CuO^6 + 6Aq$. Grünlich-weisser aus Nadeln bestehender Niederschlag, welcher bei 100° 21,8 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 21,0 Proc. HO) verliert, schön hellgrün wird und in stärkerer Hitze verpufft. Hält getrocknet 15,2 Prc. Kupfer (Rechn. = 15,5 Proc. Cu).

Dilitursaures Silberoxyd. — a. *Drittel.* Aus überschüssigem heissem wässrigen essigsauren Silberoxyd fällt wässrige Dilitursäure citrongelbe Nadeln, welche beim Erhitzen heftig explodiren und sich schwierig in Wasser lösen.

	Nadeln.		Baeyer.
$C^8N^3O^{10}$	170	34,41	
3 Ag	324	65,59	65,86
$C^8N^2XAg^3O^6$	494	100,00	

b. *Einfach.* — Wird aus Dilitursäure und salpetersaurem Silberoxyd erhalten, und scheidet sich aus der Lösung von a in überschüssiger Dilitursäure in farblosen Nadeln und Säulen. — Wird beim Erhitzen gelb und verpufft. Löst sich in heissem Wasser.

	Nadeln.		Baeyer.
$C^8N^3H^2O^{10}$	172	57,72	
Ag	108	36,24	36,4
2 HO	18	6,04	6,7
$C^8N^2XH^2AgO^6 + 2Aq$	298	100,00	

Dilitursäure löst sich wenig in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Thionursäure (V, 315).

$C^8N^3H^5O^8, 2SO^2$.

Bildung. Beim Erwärmen von Violursäure mit wässrigem schwefligsauren Ammoniak. $C^8N^2H^3(NO^2)O^6 + 4SO^2 + 2HO = C^8N^2H^3(NS^2O^4)O^6, 2HO + 2SO^3$. Also wird der Sauerstoff der Nitrosogruppe durch S^2O^4 ersetzt. Baeyer (*Ann. Pharm.* 127, 210).

Thionursaures Ammoniak röthet sich gegen 200°, wird dann schmutzig gelb und zerfällt in Xanthinin und schwefelsaures Ammoniak. Daneben entstehen ein in harten Krusten anschiessendes Ammoniaksalz und eine zweite Substanz, welche aus der alkalischen Lösung nach Zusatz von Essigsäure in schönen Blättern anschiesst. Finck (*Ann. Pharm.* 132, 298).

* Xanthinin (V, 317).

$C^8N^3H^3O^4$.

C. Finck. *Ann. Pharm.* 132, 298; *Lieb. Kopp* 1864, 642.

Bildet sich beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak, welches dabei in Xanthinin und schwefelsaures Ammoniak zerfällt. $C^8N^3H^3(2NH^4)S^2O^{12} = 2(NH^4O, SO^3) + C^8N^3H^3O^4$.

Man erhitzt thionursaures Ammoniak über freiem Feuer mehrere Tage unter Umrühren auf 200°, kocht das Product mit Wasser aus, löst das rückbleibende Xanthinin in verdünnter Kalilauge und fällt es mit Säure. Es ist durch Kochen mit starker Salpetersäure, wobei es sich nicht löst, zu reinigen; vollständiger durch Lösen in warmem Vitriolöl, Entfärben der Lösung durch Zutropfen von Salpetersäure und Fällen mit Wasser, wobei es als weisses Pulver erhalten wird.

			Finck. Mittel.
8 C	48	38,40	38,0
3 N	42	33,60	33,3
3 H	3	2,40	2,1
4 O	32	25,60	26,6
$C^8N^3H^3O^4$	125	100,00	100,0

Gibt beim *Erhitzen* Geruch nach Blausäure, ein weisses Sublimat und Kohle. — Wird durch Eindampfen mit rauchender *Salpetersäure* langsam angegriffen, nicht durch ein kaltes Gemenge von *chlorsaurem Kali* und Salzsäure, aber zersetzt sich beim Kochen mit *unterchlorigsaurem Natron.*

Löst sich mit hellblauer Schillerfarbe erst in mehr als 40000 Th. kaltem *Wasser*, in etwa 4000 Th. kochendem. — Färbt sich beim Uebergiessen mit conc. *Ammoniakwasser* strohgelb und bindet Ammoniak, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei vorsichtigem Erhitzen entweicht. Verdünntes Ammoniakwasser löst Xanthinin zur gelben schillernden Flüssigkeit. — Aus der leicht erfolgenden Lösung in verdünnter *Kalilauge* fällt Kohlensäure unverän-

dertes Xanthinin, *Baryt- und Kalkwasser* bilden unlösliche gelbe Verbindungen, gleichfalls durch Kohlensäure der Luft zerlegbar.

Aus wässrigem Xanthinin fällt *Chlorquecksilber* weisse Flocken, *Silbersalpeter* gelben, in Ammoniakwasser unlöslichen Niederschlag. Lässt man verdünntes ammoniakalisches Xanthinin in überschüssige Silberlösung fliessen, so werden gelbe Flocken der *Silberverbindung*, $C^8N^3H^3O^4$,2AgO, erhalten, welche zur harten brüchigen braunrothen Masse austrocknen, 14,1 Proc. C, 0,6 H, 60,1 Ag halten (Rechn. = 13,4 Proc. C, 0,8 H, 60,5 Ag).

Alloxantin (V, 317).

$C^{16}N^4H^4O^{14} = C^{16}N^2Ad^2O^{12},O^2$.

Bildung. Aus Alloxan bei mehrjährigem Aufbewahren. Gregory. Otto. — Durch Verdunsten von Alloxan mit wässriger schwefliger Säure in der Wärme. Wuth (*Ann. Pharm.* 108, 45). — Aus Dialursäure beim Einwirken feuchter Luft. Baeyer.

Zersetzungen. Zerfällt beim Erhitzen mit *Wasser* auf 180 bis 190° in oxalsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bukeisen u. Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 103, 216). — Seine Lösung in 3 bis 4 Th. *Vitriolöl* im Wasserbade bis zum Aufhören der Entwicklung von schwefliger Säure erhitzt, wird beim Erkalten zum dicken gelben Honig, aus welchem Wasser schwerlösliche Verbindungen fällt. Kocht man diese mit Wasser, so werden Barbitursäure und Parabansäure gebildet, auch wurde ein Mal Hydurilsäure erhalten. Finck (*Ann. Pharm.* 132, 303). — Verhält sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wie Alloxan. — Aus der heiss gesättigten, mit *2-fach-schwefligsaurem Ammoniak* vermischten Lösung scheidet sich beim Erkalten dialursaures Ammoniak. Wuth.

Gewässertes Alloxantin (V, 321) verliert bei 150° 12,6 Proc. Wasser, nicht mehr bei 180° und zersetzt sich bei 200°. R. Otto (*Krit. Zeitschr.* 9, 107).

Purpursäure (V, 323).

$C^{16}N^5H^5O^{12} = C^{16}N^5H^5O^6,O^6$.

Beilstein. *Ann. Pharm.* 107, 176; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 120; *Lieb. Kopp* 1858, 310.

Die Purpursäure ist zweibasisch, sie bildet *einfach-* und *halbsaure* Salze.

Purpursaures Ammoniak. — Das Murexid ist einfach-purpursaures Ammoniak.

Darstellung. Zu B. 1 (V, 325). Tropft man nach Fritzsche's Vorschrift zu nahezu kochendem Alloxan kohlensaures Ammoniak, so wird nur dann Murexid erhalten, wenn bereits Alloxantin entstanden war, und nicht

aus reinem Alloxan. — Zu B. 4 (V, 326). Diese Darstellungsweise ist die sicherste, falls man auf 4 Th. Uramil 3 Th. Quecksilberoxyd anwendet.

Hält bei 100° 34,18 Proc. C, 30,35 N, 3,11 H und 32,36 O, mit Gmelin's Formel (V, 327) übereinstimmend.

Zersetzungen. Zu 4, 5 und 8. Beim Zerlegen von Murexid mit *Säuren* werden Uramil (= Murexan), Alloxan und Ammoniak gebildet; *Hydrothion* wirkt entsprechend, so dass die Flüssigkeit Hydrothion-Ammoniak hält; *Kalilauge*, welche schon in der Kälte Ammoniak entwickelt, bildet Uramil und alloxansaures Salz. Ueber freiwillige Zersetzung von Murexid s. *Suppl.* 657.

Einfach-purpursaures Kali zeigt die V, 329 angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung. Das bei 300° fortgehende Wasser ist basisches Wasser. — *Einfach-purpursaures Natron*, $C^{16}N^5H^4NaO^{12}$, wird durch Kochen von Murexidlösung mit salpetersaurem Natron als rothes schwerlösliches Salz erhalten, bei 100° mit 8,29 Proc. Natrium (Rechn. = 7,96 Proc. Na).

Purpursaurer Baryt. — Basisch. — Ueberschüssiges Barytwasser entfärbt Murexidlösung und fällt einen leicht zersetzbaren Niederschlag mit 54,76 Proc. Baryt, mehr als dem halbsauren Salz entspricht. — Der aus Murexidlösung durch salzsauren Baryt gefällte Niederschlag ist einfach-sauer = $C^{16}N^5H^4BaO^{12}$.

Purpursaurer Kalk. — Halb? — Giesst man Chlorcalcium in kochende Murexidlösung, so wird die Flüssigkeit gelbroth und setzt dunkelgrünen krystallischen Niederschlag ab, welcher bei 100° 17,78 Proc. Kalk hält; also wohl halbsaures Salz (Rechn. für $C^{16}N^5H^3Ca^2O^{12}$ = 18,36 Proc. CaO).

Wässriges Murexid löst frisch gefälltes *Magnesiahydrat* ohne viel Ammoniak zu entwickeln, vielleicht durch Bildung eines Doppelsalzes. — Mit Salpetersäure angesäuerter *Bleizucker* färbt wässriges Murexid roth und lässt rothe Krystallbüschel entstehen, welche 36,36 Proc. Oxyd halten, aber nicht homogen sind.

Purpursaures Silberoxyd. — a. *Basisch.* — Der nach V, 330 aus wässrigem Murexid durch ammoniakalischen Silbersalpeter gefällte dunkelviolette Niederschlag hält 70,32 Proc. Silber.

b. *Halb.* — $C^{16}N^5H^3Ag^2O^{12}$. Wurde ein Mal durch Vermischen von kalt gesättigtem wässrigen Murexid mit Silbersalpeter als langsam entstehendes braunrothes Pulver mit 44,73 Proc. Silber erhalten (Rechn. = 44,91 Proc. Ag).

Zweifach-Chlorplatin ändert die Farbe der wässrigen Murexidlösung in gelblich-scharlachroth, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch *Dreifach-Chlorgold* färbt nur gelb, ohne Fällung. So giebt auch Prout an. Beilstein (Gegen V, 332).

Murexan (V, 333). — Wurde von Gerhardt (*Traité* 1, 517) als *Dialursäureamid* mit Uramil vereinigt; Beilstein (*Ann. Pharm.* 107, 190) fand 29,54 Proc. Stickstoff im Murexan (Rechn. für Uramil = 29,38 Proc. N) und berichtigt damit Liebig u. Wöhler's Analyse (V, 334).

Hierher gehörende Verbindungen.

* Barbitursäure (V, 335).

$C^8N^2H^4O^6 = C^8N^2H^4,O^6$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 136; *Lieb. Kopp* 1864, 634.

Malonylharnstoff. — Durch Reduction von Bibrombarbitursäure zu erhalten. Baeyer. Erhitzt man die Lösung von Alloxantin in 3 bis 4 Th. Vitriolöl, so lange noch schweflige Säure entweicht, und vermischt mit Wasser, so scheidet sich ein schwerlösliches Product aus, welches beim Kochen mit Wasser in auskrystallisirende Barbitursäure und in Parabansäure zerfällt. Finck (*Ann. Pharm.* 132, 303).

Darstellung. Man erwärmt Bibrombarbitursäure mit ihrem doppelten Gewicht höchst conc. wässrigen Hydriods eine Viertelstunde im Wasserbade, verdünnt mit dem gleichen Maass Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Iod ab und beseitigt das gelöste durch Hydrothion. Beim Erkalten oder Einengen krystallisirt die Säure. — Auch Natriumamalgam reducirt zu Barbitursäure, aber schwierig vollständig und ohne Nebenproducte.

Die Krystalle sind vierfach-gewässert und werden durch Erhitzen auf 110° wasserfrei erhalten.

	Wasserfrei.		Baeyer. Mittel.	Finck.
8 C	48	37,50	37,53	37,2
2 N	28	21,87	21,35	
4 H	4	3,13	3,33	3,2
6 O	48	37,50	37,79	
$C^8N^2H^4O^6$	128	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* zur gelben unlöslichen Masse, wohl von bibarbitursaurem Ammoniak, in welche Verbindung Barbitursäure vollständiger beim Erhitzen mit Glycerin übergeht. — 2. Wird durch *Brom* in Bibrombarbitursäure verwandelt; *Chlor* zersetzt die wässrige Säure zu Krystallen, welche sich mit überschüssigem Chlor weiter zersetzen. — 3. *Salpetrigsaures* Kali erzeugt Nitrosobarbitursäure = Violursäure, rauchende *Salpetersäure* Nitrobarbitursäure = Dilitursäure. — 4. Kochen mit überschüssiger *Kalilauge* zerlegt Barbitursäure zu Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak. $C^8N^2H^4O^6 + 6HO = C^6H^4O^8 + 2CO^2 + 2NH^3$.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — $C^8N^2H^4O^6 + 4Aq$. Schöne grosse Säulen des zweigliedrigen Systems. S. Rammelsberg's Messungen (*Ann. Pharm.* 130, 139). Wird aus jodhaltigem Wasser in Nadeln erhalten. Verliert neben Vitriolöl rasch alles Krystallwasser. Die 1½ Stunden im Exsiccator bewahrte Säure verliert bei 110° 21,5 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 21,9 Proc. HO). — Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Die wässrige Säure löst *Iod* auf. — Löst sich in *Salzsäure* und verdünnter *Salpetersäure* ohne Veränderung.

Barbitursäure ist *zweibasisch*, bildet einfach- und halbsaureSalze.

Barbitursaures Ammoniak. — Wird aus der Säure und essigsaurem Ammoniak in langen glänzend weissen Nadeln erhalten, welche sich wenig in kaltem und leichter in heissem Wasser lösen.

	Nadeln.		Baeyer.
8 C	48	33,10	33,1
3 N	42	28,96	
7 H	7	4,84	5,16
6 O	48	33,10	
$C^8N^2H^3(NH^4)O^6$	145	100,00	

Kalisalz. — $C^8N^2H^3KO^6$. — Aus Barbitursäure und essigsaurem Kali in feinen Nadeln zu erhalten, welche sich in kaltem und reichlich in heissem Wasser lösen. Hält 23,2 Proc. Kalium (Rechn. = 23,5 Proc. K).

Barbitursaures Natron. — a. *Halb.* $C^8N^2H^2Na^2O^6 + 4Aq$. Wird durch Weingeist aus der Lösung von Barbitursäure in Natronlauge gefällt. — Weisse amorphe Flocken, welche bald roth werden, bei 110° 18,1 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 17,3 Proc. HO) verlieren und dann 26,5 Proc. Natrium halten (Rechn. = 26,7 Proc. Na).

b. *Einfach.* — Wird durch Essigsäure aus alkalischer Barbitursäure in kleinen leicht löslichen Krystallen gefällt.

Barytsalz. — $C^8N^2H^3BaO^6 + 2Aq$. — Aus essigsaurem Baryt und Barbitursäure. — Farblose mikroskopische Säulen, schwer löslich in kaltem und heissem Wasser. Verliert bei 150° 4,2 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 4,4 Proc.) und hält dann 33,19 Proc. Barium (Rechn. = 33,49 Proc. Ba); hält also noch 1 At. Wasser bei 150° zurück.

Bleisalz. — $C^8N^2H^2Pb^2O^6$. — Aus der Säure oder dem Natronsalz durch Bleiessig als weisser krystallischer Niederschlag fällbar, mit 62,9 Proc. Blei (Rechn. 62,2 Proc. Pb).

Kupferoxydsalz. — Ans barbitursaurem Natron und Kupfervitriol, oder aus der Säure und essigsaurem Kupferoxyd. — Kleine schön grüne Säulen, welche bei 110° Wasser verlieren und braun werden.

	Neben Vitriolöl.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	25,85	25,55
2 N	28	15,08	
6 H	6	3,23	3,45
Cu	31,7	17,07	17,20
9 O	72	38,77	
$C^8N^2H^3CuO^6 + 3Aq$	185,7	100,00	

Das *Silbersalz* ist ein weisser amorpher Niederschlag.

* Monobrombarbitursäure (V, 335).

$C^8N^2BrH^3O^6 = C^8N^2BrH^3O^2,O^4$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 134; *Lieb. Kopp* 1864, 632.

Wird durch Erwärmen von Bibrombarbitursäure mit wässriger Blausäure neben Bromcyan gebildet und durch Abdampfen in weissen, aus Nadeln bestehenden Rinden erhalten, welche sich wenig in kaltem Wasser lösen.

	Säure.		Baeyer.
8 C	48	23,19	22,8
2 N	28	13,52	
Br	80	38,64	
3 H	3	1,45	1,8
6 O	48	23,20	
$C^8N^2BrH^3O^6$	207	100,00	

Die Säure ist *einbasisch*. Ihre *Salze* werden aus Bibrombarbitursäure durch Einwirken von Ammoniak, wässrigen Alkalien, Barytwasser, Natriumamalgam, im letzteren Falle als erstes, beim Erwärmen in Barbitursäure übergehendes Product; und beim Auflösen von Zink erhalten. S. bei Bibrombarbitursäure.

Brombarbitursaures Ammoniak. — Scheidet sich aus der Lösung von Bibrombarbitursäure in Ammoniakwasser beim Erwärmen in mikroskopischen rhombischen Nadeln, schwerlöslich in Wasser.

	Nadeln.		Baeyer.
8 C	48	21,43	21,5
3 N	42	18,75	18,5
6 H	6	2,68	3,1
Br	80	35,71	
6 O	48	21,43	
$C^8N^2BrH^2(NH^4)O^6$	224	100,00	

Das *Barytsalz* bildet weisse harte undurchsichtige Warzen.

Brombarbitursaures Zinkoxyd. — Zink löst sich in warmer wässriger Bibrombarbitursäure ohne Gasentwicklung; aus der Lösung werden grosse ausgebildete Säulen erhalten, welche bei 130° 17,3 Proc. = 6 At. Wasser verlieren (Rechn. = 17,4 Proc. HO), der Rückstand ist $C^8N^2BrH^2ZnO^6$ + 2Aq mit 12,6 Proc. Zink (Rechn. = 12,5 Proc. Zn). — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser.

* Alloxanbromid oder Bibrombarbitursäure (V, 335).

$C^8N^2Br^2H^2O^6$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 229; *Par. Soc. Bull.* 6, 54; *Lieb. Kopp* 1863, 633. — *Ann. Pharm.* 130, 130; *Lieb. Kopp* 1864, 632.

Bildung. Beim Einwirken von Brom 1. auf Barbitursäure: $C^8N^2H^4O^6 + 4Br = C^8N^2Br^2H^2O^6 = 2HBr$; — 2. auf Violursäure: $C^8N^2(NO^2)$

$H^3O^6 + 4Br + HO = C^8N^2Br^2H^2O^6 + NO^3 + 2HBr$; — 3. auf Dilitursäure: $C^8N^2XH^3O^6 + 4Br + 2HO = C^8N^2Br^2H^2O^6 + HO,NO^5 + 2HBr$; — 4. auf Hydurilsäure, wohl nach der Gleichung: $C^{16}N^4H^6O^{12} + 6Br + 2HO = C^8N^2Br^2H^2O^6 + C^8N^2H^2O^8$ (Alloxan) + 4HBr. Im letzteren Falle geht viel Alloxanbromid in Alloxan über.

Darstellung. Man zerreibt Hydurilsäure mit Salpetersäure zum Brei, tropft Brom ein, so lange davon aufgenommen wird, und erhitzt, wo sich die entstandenen Krystalle unter Entwicklung salpetriger Säure lösen und beim Erkalten Bibrombarbitursäure anschiesst, $^4/_5$ der Hydurilsäure betragend. Dabei entsteht keine Dilitursäure, wohl weil die entstandene Violursäure sogleich zu Bibrombarbitursäure wird. — Aus Salpetersäure umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Stark glänzende farblose Säulen und Blätter. Aus Weingeist werden über $^1/_2$ Zoll lange glasglänzende Säulen des 2-gliedrigen Systems erhalten, welche an der Luft undurchsichtig weiss werden. S. Rammelsberg's Messungen (*Ann. Pharm.* 130, 131).

	Im Vacuum.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	16,78	17,05
2 N	28	9,79	10,0
2 Br	160	55,95	56,5
2 H	2	0,70	0,85
6 O	48	16,78	15,6
$C^8N^2Br^2H^2O^6$	286	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* unter Entweichen von viel Brom zur Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt, bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung verkohlt. — 2. Die *wässrige* Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Alloxan und flüchtigen reizenden Producten. — 3. Wässriges *Brom* (oder *Chlor*) erzeugt Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff.

4. *Reducirende Körper* wirken auf Bibrombarbitursäure nach 4 verschiedenen Weisen.

a. Metallisches *Zink* löst sich ohne Gasentwicklung, monobrombarbitursaures Zinkoxyd erzeugend:

$$C^8N^2Br^2H^2O^6 + 2H = C^8N^2BrH^3O^6 + HBr.$$

b. *Natriumamalgam* bildet zuerst Monobrombarbitursäure, bei längerem Einwirken in der Wärme Barbitursäure.

$$C^8N^2Br^2H^2O^6 + 4H = C^8N^2H^4O^6 + 2HBr.$$

c. Wässriges *Hydrothion* erzeugt Dialursäure (weingeistiges scheidet ein gelbes schwefelhaltiges Pulver ab).

$$C^8N^2Br^2H^2O^6 + 2H + 2HO = C^8N^2H^3(HO^2)O^6 + 2HBr.$$

d. *Hydriod* erwärmt sich, scheidet Iod ab und bildet bei weniger Hydriod Hydurilsäure (α), bei mehr Barbitursäure (β).

(α) $2(C^8N^2Br^2H^2O^6) + 6H = C^{16}N^4H^6O^{12} + 4HBr.$
(β) $C^8N^2Br^2H^2O^6 + 4H = C^8N^2H^4O^6 + 2HBr.$

5. Versetzt man wässrige oder weingeistige Bibrombarbitursäure mit zur vollständigen Zersetzung ungenügendem *Barytwasser*, so scheiden sich kohlensaurer und monobrombarbitursaurer Baryt, sowie Blätter von Tribromacetylharnstoff aus, welcher letztere Körper mit überschüssigem Barytwasser weiter in Kohlensäure, Harnstoff und Bromoform zerfällt.

a. Bildung von Monobrombarbiturs. und von Tribromacetylharnstoff:
$2C^8N^2Br^2H^2O^6 + 2HO = C^8N^2BrH^3O^6 + C^6N^2Br^3H^3O^4 + 2CO^2$.

b. Bildung von Harnstoff und Bromoform:
$C^6N^2Br^3H^3O^4 + 2HO = C^2N^2H^4O^2 + C^2HBr^3 + 2CO^2$.

Ammoniakwasser wirkt ähnlich wie Baryt, beim Erwärmen einen krystallischen Niederschlag von monobrombarbitursaurem Ammoniak ausscheidend, nur dass der Tribromacetylharnstoff ausser in Harnstoff und Bromoform auch in Isobiuret, $C^4N^3H^5O^4$, und Bromoform zerfällt.

6. Wässrige *Blausäure* bildet beim Erwärmen Monobrombarbitursäure und Bromcyan. — 7. Tropft man *Zinkäthyl* in ätherische Bibrombarbitursäure, so fällt eine Verbindung beider Körper als gelbweisser amorpher Niederschlag zu Boden, welche sich mit Wasser zerlegt.

Löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem *Wasser*. — Wird aus der Lösung in *Vitriolöl* durch Wasser unverändert gefällt. — Nicht zersetzbar durch heisse verdünnte *Salpetersäure*. — Löst sich in wasserfreier *Blausäure* ohne Zersetzung. — Löst sich in *Aether* und sehr leicht in *Weingeist*.

* Bibarbitursäure (V, 335).

$C^{16}N^4H^6O^{10} = C^8N^2H^3O^5, C^8N^2H^3O^5$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 145; *Lieb. Kopp* 1864, 635.

Wird als Ammoniaksalz durch Erhitzen von Barbitursäure für sich, besser dadurch erhalten, dass man ein Gemenge von getrockneter Barbitursäure mit gleich viel Glycerin auf 150° erhitzt, wo die Masse unter schwacher Gasentwicklung zum Krystallbrei wird. *Bildung:* $2C^8N^2H^4O^6 = C^{16}N^4H^6O^{10} + 2HO$. Vielleicht zersetzt das Wasser einen Theil der Barbitursäure unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak.

Man erwärmt die Krystalle mit Kalilauge bis zur Entfernung des Ammoniaks, filtrirt in überschüssige heisse Salzsäure, digerirt den amorphen weissen Niederschlag nach dem Abpressen wiederholt im Wasserbade mit neuer Salzsäure, bis er krystallisch geworden ist, wäscht mit verdünnter Salzsäure, endlich mit Wasser.

Weisses Krystallpulver, welches beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt. — Bildet mit Bromwasser Hydrobrom-Bibrombibarbitursäure.

	Krystallpulver.		Baeyer. Mittel.
16 C	96	40,33	40,4
4 N	56	23,53	23,0
6 H	6	2,52	2,8
10 O	80	33,62	33,8
$C^{16}N^4H^6O^{10}$	238	100,00	100,0

Löst sich fast gar nicht in *Wasser*. — *Zweibasische* Säure, welche halbsaure und einfach-saure Salze bildet; die letzteren sind amorph und schwerlöslich in Wasser.

Bibarbitursaures Ammoniak. — Wird aus der Lösung in Ammoniakwasser durch Essigsäure in farblosen mikroskopischen Nadeln geschieden. Löst sich kaum in kaltem Wasser.

	Nadeln.		Baeyer.
16 C	96	37,65	37,5
5 N	70	27,43	
9 H	9	3,52	3,9
10 O	80	31,39	
$C^{16}N^4H^5(NH^4)O^{10}$	255	100,00	

Das *einfach-saure Kalisalz* wird durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung als Gallerte geschieden, welche nach dem Trocknen ein weisses amorphes, in Wasser unlösliches Pulver bildet. Hält nach den Trocknen 14,27 Proc. Kalium (Rechn. für $C^{16}N^4H^5KO^{10}$ = 14,13 Proc. K). — Das *halbsaure Natronsalz* wird durch Weingeist aus der wässrigen Lösung gefällt.

* Bibrombibarbitursäure (V, 335).

$C^{16}N^4Br^2H^4O^{10} = C^8N^2BrH^2O^5.C^8N^2BrH^2O^5$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 147.

Bibarbitursäure verwandelt sich beim Behandeln mit Wasser und Brom bald in gelbe Krystalle von Hydrobrom-Bibrombibarbitursäure, welche sich kaum in Wasser lösen und beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist unter Verlust von Hydrobrom zu weisser Bibrombibarbitursäure werden.

	Säure.		Baeyer.	Hydrobrom-Verbind.			Baeyer.
16 C	96	24,24	24,00	16 C	96	20,13	20,2
4 N	56	14,14		4 N	56	11,74	
4 H	4	1,01	1,38	5 H	5	1,05	1,2
2 Br	160	40,40	40,20	3 Br	240	50,31	50,8
10 O	80	20,21		10 O	80	16,77	
$C^{16}N^4Br^2H^4O^{10}$	396	100,00		+ HBr	477	100,00	

Durch rasches Erhitzen von Bibrombibarbitursäure mit viel Wasser und Erkälten der gelben Lösung werden grosse farblose glänzende Säulen der *2-fach-gewässerten Säure* erhalten, welche bei 110° 3,75 Proc. Wasser (2 At. = 4,3 Proc. HO) verlieren.

Die *Hydrobromverbindung* entsteht auch durch Uebergiessen von getrockneter Bibrombibarbitursäure mit conc. wässrigem Hydrobrom. Beide Verbindungen zerlegen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen, sie werden beide durch Hydriodsäure zu Bibarbitursäure reducirt.

* Violursäure (V, 335).

$C^8N^3H^3O^8 = C^8N^2H^3(NO^2)O^2,O^4$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 199; *Par. Soc. Bull.* 6, 51; *Lieb. Kopp* 1863, 626.

Nitrosobarbitursäure.

Bildung. Beim Einwirken von salpetrigsaurem Kali auf Barbitursäure ($C^8N^2H^4O^6 + HO,NO^3 = C^6N^2H^3(NO^2)O^6 + 2HO$); von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Hydurilsäure. $C^{16}N^4H^6O^{12} + HO,NO^5 = C^8N^3H^3O^8 + C^8N^2H^2O^8$ (Alloxan) $+ 2HO$. — Beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin, von dilitursaurem Eisenoxydul mit Cyankalium.

Darstellung. Man versetzt mit Wasser zum dünnen Brei zerriebene Hydurilsäure mit salpetrigsaurem Kali, so lange dasselbe noch Aufbrausen bewirkt, erwärmt die rothe Masse im Wasserbade, wobei sie sich durch Bildung von violursaurem Kali veilchenblau färbt, und fügt abwechselnd Essigsäure und salpetrigsaures Kali zu, bis die Gasentwicklung schwach geworden. Es scheiden sich beim Erkalten dunkelblaue Blätter von violursaurem Kali ab, welche man wäscht und in warmem Wasser gelöst mit salzsaurem Baryt ausfällt. Durch Zerlegen des in heissem Wasser vertheilten Barytsalzes mit nicht überschüssiger Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats bei 60° werden Krystalle von Violursäure erhalten, $^3/_5$ der Hydurilsäure betragend. Hierbei erzeugt das salpetrigsaure Salz, falls (nicht zu viel) Essigsäure vorhanden, violursaures Kali und Alloxan: $C^{16}N^4H^6O^{12} + KO,NO^3 + HO,NO^3 = C^8N^3H^2KO^8 + C^8N^2H^2O^8 + 4HO + 2NO^2$; welches Salz nicht (wie die freie Violursäure) durch salpetrige Säure angegriffen wird. Ohne Essigsäure würde die Hydurilsäure nicht zersetzt werden, auch würde das freie Kali des salpetrigsauren Salzes violursaures Kali zersetzen. — Eindampfen bei mehr als 60° oder Verdunsten im Vacuum würde die Violursäure, im letzteren Falle durch Schimmelbildung, zersetzen.

Beim Uebergiessen von Hydurilsäure mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. scheidet sich gleichfalls nach einigem Stehen Violursäure aus, aber zugleich mit etwas Violantin und Hydurilsäure, welche man durch Umkrystallisiren und Auslesen trennen kann. Oder man fällt mit etwas überschüssigem salzsauren Baryt, setzt Barytwasser zu bis die Farbe röthlich wird, wobei das vorhandene Violantin in Violursäure und dilitursaures Salz zerfällt, filtrirt den dilitursauren Baryt nach 24 Stunden ab, fällt aus dem Filtrat den Baryt mit Schwefelsäure und verdunstet bei 60°, wo die Violursäure krystallisirt.

Die Krystalle sind zweifach-gewässerte Säure, welche bei 100° ihr Wasser verliert.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	30,57	30,83
3 N	42	26,73	27,53
3 H	3	1,91	2,10
8 O	64	40,79	39,54
$C^8N^3H^3O^8$	157	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* salpetrigen Dampf und lässt braunrothen Rückstand. — 2. Bildet mit *Salpetersäure* Diliturs̈äure, beim Erwärmen mit *Chlorkalk* Chlorpikrin; *Brom* entwickelt salpetrige Säure und bildet Alloxanbromid. — 3. *Reducirende Substanzen* erzeugen Uramil, so *Hydrothion*, welches zugleich Schwefel, *Hydriod*, welches auch Iod abscheidet. Erwärmt man die blaue Mischung von Violursäure mit *schwefligsaurem Ammoniak*, so entfärbt sie sich durch Bildung von thionursaurem Ammoniak. — 4. Die rothe Lösung von Violursäure in überschüssiger *Kalilauge* entfärbt sich beim Erwärmen, entwickelt etwas Ammoniak und hält das Kalisalz einer neuen Säure, der *Hydroviolursäure.*

Verbindungen. — Mit Wasser. — Zweifach-gewässerte Violursäure. $C^8N^3H^3O^8 + 2Aq$. Kleine glänzende, oder grössere $^1/_4$ Zoll lange gelbliche Rhombenoctaëder, anscheinend des 2-gliedrigen Systems, von denen die grösseren an der Luft undurchsichtig werden. Verliert bei 100° 10,3 Proc. = 2 At. Wasser.

Löst sich in kaltem und leicht in kochendem Wasser. — Die Säure ist *einbasisch*, sie zersetzt essigsaure, nicht aber salzsaure Salze. Ihre Salze sind schön und mannigfach gefärbt.

Violursaures Ammoniak. — Aus der Säure und essigsaurem Ammoniak. — Schöne dunkelblaue Säulen.

	Krystalle.		Baeyer.
8 C	48	27,58	27,6
4 N	56	32,18	
6 H	6	3,45	3,6
8 O	64	26,79	
$C^8N^3H^2(NH^4)O^8$	174	100,00	

Violursaures Kali. — Tief blaue Säulen und Blätter, welche bei 115 bis 120° grünblau werden und 15,9 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 15,6 Proc. HO) verlieren. Löst sich in heissem Wasser viel leichter als in kaltem mit veilchenblauer Farbe, Kalilauge färbt die Lösung roth.

	Getrocknet.		Baeyer. Mittel.
8 C	48	24,61	24,98
3 N	42	21,52	21,90
2 H	2	1,02	1,20
K	39,1	20,04	19,60
8 O	64	32,81	32,32
$C^8N^3H^2KO^8$	195,1	100,00	100,00

Chlorkalium, violursaures Kali und Salzsäure. — Trägt man violursaures Kali in heisse conc. Salzsäure, so erscheinen grosse glänzende farblose Säulen, welche sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen und mit essigsaurem Kali wieder violursaures Kali bilden. Sie halten, der Formel $2(KCl + C^8N^3H^3O^8),HCl + 12Aq$ entsprechend, 12,1 Proc. Kalium, 17,1 Chlor (Rechn. 12,5 Proc. K, 17,0 Cl), verwittern rasch an der Luft und verlieren

bei 100° Wasser und Salzsäure, so dass die Verbindung $C^8N^3H^3O^8 + KCl$ mit 16,3 Proc. Kalium, 15,2 Proc. Chlor bleibt (Rechn. = 16,8 K, 15,3 Cl).

Violursaures Natron. — Rothe, aus kurzen Nadeln bestehende Warzen, leicht löslich in heissem Wasser.

Violursaurer Baryt. — $C^8N^3H^2BaO^8 + 4Aq$. Aus dem Kalisalz und salzsaurem Baryt. — Rothe glänzende quadratische Tafeln. Löst sich kaum in kaltem Wasser. Verliert bei 130 bis 150° 14,0 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 13,8 Proc. HO).

Das *Kalksalz* bildet ziegelrothe Krystalle.

Violursaure Magnesia. — $C^8N^3H^2MgO^8 + 6Aq$. Aus der Säure und essigsaurer Magnesia oder aus violursaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia. — Schöne purpurrothe harte und glänzende rhombische Krystalle, welche bei 115 bis 130° 24,25 Proc. = 6 At. Wasser verlieren (Rechn. = 24,3 Proc. HO) und sich ziegelroth färben.

Violursaures Bleioxyd. — $C^8N^3H^2PbO^8 + 4Aq$. Aus dem Kalisalz fällt Bleizucker kleine schön rothe Krystalle, welche bei 130° dunkler werden und 12,2 Proc. = 4 At. Wasser verlieren. — Bleiessig fällt aus Violursäure röthlichen krystallisch werdenden Niederschlag mit 68 Proc. Blei.

Violursaures Eisenoxydul. — Die tief dunkelblaue Mischung von Violursäure mit essigsaurem Eisenoxydul setzt auf Zusatz von Weingeist sechsseitige Tafeln von rothem Metallglanz ab, welche sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen.

Das *Kupferoxydsalz* ist ein amorpher olivengrüner, das *Silberoxydsalz* ein gallertartiger violetter Niederschlag.

Violursäure löst sich in *Weingeist.*

* Violantin (V, 335).

$C^{16}N^6H^6O^{18} = C^8N^3H^3O^8, C^8N^3H^3O^{10}$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 127, 223; *Par. Soc. Bull.* 6, 53; *Lieb. Kopp* 1863, 632.

Violursäure und Dilitursäure vereinigen sich beim Vermischen ihrer heissen conc. Lösungen zu Violantin, welches beim Erkalten krystallisirt, Bei der Oxydation von Hydurilsäure mit Salpetersäure, wobei Violursäure und darauf Dilitursäure gebildet wird, vereinigen sich beide theilweis; ebenso bei der Reduction von Dilitursäure zu Violursäure, welche beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin erfolgt.

Darstellung. Man zerrührt 5 Gramm Hydurilsäure mit 5 Cubicc. Wasser, setzt 7,5 Cubicc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu, und erwärmt durch Eintauchen in kochendes Wasser, bis sich die Mischung am Rande gelb färbt, dann noch einige Sekunden, hebt heraus und wartet unter Umrühren die eintretende heftige Gasentwicklung ab, nach deren Beendigung man die grüngelb gewordene Flüssigkeit sogleich in eine kalte flache Schale ausgiesst. Das Violantin krystallisirt im Laufe einer Viertelstunde und wird

durch Waschen mit absolutem Weingeist gereinigt. Zu kurz dauerndes Erhitzen würde Violursäure, zu anhaltendes Dilitursäure liefern.

Eigenschaften. Gelbweisses körnig-krystallisches Pulver, aus unregelmässig zusammengewachsenen Spiessen bestehend. — Verliert bei 110 bis 120° 17,85 Proc. = 8 At. Wasser (Rechn. = 17,9 Proc. HO).

	Getrocknet.		Baeyer.		Krystallisirt.		Baeyer.
16 C	96	29,09	29,5	16 C	96	23,88	24,0
6 N	84	25,45		6 N	84	20,89	
6 H	6	1,85	2,0	14 H	14	3,48	3,7
18 O	144	43,61		26 O	208	51,75	
$C^{16}N^6H^6O^{18}$	330	100,00		+ 8Aq	402	100,00	

Verhält sich zu Dilitur- und Violursäure, wie Alloxantin zu Alloxan und Dialursäure.

Violantin zersetzt sich beim *Erhitzen* über 120° unter Entwicklung von viel Gas und lässt einen braunen, in Kalilauge mit rother Farbe löslichen Rückstand. — Es zerfällt beim Umkrystallisiren aus *Wasser* ganz, beim Umkrystallisiren aus Essigsäure oder wässrigem Weingeist theilweis in Violursäure und Dilitursäure. In ähnlicher Weise bildet *Hydrothion* Dilitursäure und aus der Violursäure entstandenes Uramil, *Hydriod* bildet, indem es beide Säuren reducirt, Uramil. — *Ammoniak* färbt blau, wässriges Ammoniak bildet dilitursaures und violursaures Salz. — *Salze* mit starken Säuren fällen dilitursaures Salz, während Violursäure gelöst bleibt, essigsaure Salze führen beide Säuren in Salze über. *Essigsaure Magnesia* erzeugt blauen krystallischen, *essigsaures Kupferoxyd* amorphen olivengrünen Niederschlag, letzterer Niederschlag scheint Violantin-Kupferoxyd oder ein Doppelsalz zu sein.

* Malobiursäure (V, 335).

$C^{10}N^3H^5O^8 = C^6H^2O^4, C^4N^3H^3O^4$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 135, 312; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 383; *Lieb. Kopp* 1865, 362.

Malonylbiuret, durch Addition von Cyansäurehydrat zu Barbitursäure gebildet.

Erhitzt man Barbitursäure mit ihrem mehrfachen Gewicht Harnstoff auf 150 bis 170°, so entsteht malobiursaures Ammoniak, welches man in Kalilauge löst, durch Erwärmen von Ammoniak befreit und mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Kalilauge und Fällen zu reinigen.

Der Barbitursäure gleichender körniger Niederschlag, welcher beim Trocknen 6,7 Proc. (1 At. = 5 Proc. HO) verliert.

		Getrocknet.		Baeyer.
10	C	60	35,09	35,24
3	N	42	24,56	24,24
5	H	5	2,92	3,09
8	O	64	37,43	37,43
$C^{10}N^3H^5O^8$		171	100,00	100,00

Die in Wasser vertheilte Säure löst sich beim Eintragen von *Brom*. — Sie wird durch heisse *Salpetersäure* in Diliursäure verwandelt.

Löst sich leichter als Barbitursäure in *Wasser*. Ihre Salze sind amorphe oder feinkrystallische Niederschläge.

Stammkern C^8H^{10}; *Sauerstoffkern* $C^8H^6O^4$.

Aepfelsäure (V, 336).

$C^8H^6O^{10} = C^8H^6O^4{,}O^6$.

Optisch active Aepfelsäure; über die inactive s. unten.

Vorkommen. Reichlich in den Blättern der Esche (*Fraxinus excelsior*) als äpfelsaurer Kalk. Garot (*N. J. Pharm.* 24, 308; *Lieb. Kopp* 1853, 409). Reichlich im blühenden *Ligusticum levisticum;* im Kraut und in den Stängeln von *Rheum compactum* reichlicher als im *Rheum rapontic um*, welche Pflanze auch viel Oxalsäure hält. S. auch E. Kopp (*Compt. rend.* 43, 475; *J. pr. Chem.* 70, 307). Neben Citronsäure in der *Tagetes erecta,* neben Citronsäure und Gerbsäure in der *Euphorbia Cyparissias,* in welcher sich eine besondere Säure (Riegel's *Euphorbiasäure*, V, 337) nicht findet. Dessaignes (*N. J. Pharm.* 25, 23; *Lieb. Kopp* 1854, 404). Im Tabak, auch optisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimmend, Pasteur; also ist Barral's *Tabakssäure* (V, 355) wohl Aepfelsäure. Im Birkensaft. Schröder (*Botan. Zeit.* 1866, 274). — Reichlich in der unreifen Frucht von *Cerasus Caproniana,* Bertagnini (*Cimento* 2, 306; *Lieb. Kopp* 1855, 478), in den Erdbeeren, Buignet (*Compt. rend.* 49, 276; *Lieb. Kopp* 1859, 588), in den Hollunder- und Attichbeeren (von *Sambucus Ebulus*), Enz (*Pharm. Viertelj.* 8, 311 und 509); reichlich in den reifen Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes,* Erdmann (*J. pr. Chem.* 55, 191); neben Tartersäure in den Beeren von *Mahonia aquifolia,* Dessaignes; im Saft der Quitten, Lancaster (*Lieb. Kopp* 1860, 561), reichlich in der Frucht von *Rhus coriaria*, Reinsch (*N. Repert.* 15, 139). S. V, 340. In den Beeren von *Vitis sylvestris*, Riegel (*N. Br. Arch.* 55, 150); in den unreifen Weinbeeren, H. Schwarz (*Ann. Pharm.* 84, 83); Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 89), auch Winckler's *Paracitronensäure* (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 65; *N. Jahrb. Pharm.* 1, 75) aus dem Wein unreifer Trauben ist Aepfelsäure. Pasteur (*N. J. Pharm.* 24, 75; *Lieb. Kopp* 1853, 409). Neben Citronensäure im Saft von *Solanum Lycopersicon* nach Lancaster, während Bertagnini nur Citronensäure fand.

Neben Citronensäure und Fumarsäure in den Schwämmen nach Dessaignes (*Compt. rend.* 37, 782), nicht nach Bolley (*Ann. Pharm.* 86, 44). Neben Citronen- und Tartersäure im Birkenschwamm. J. Wolff (*Pharm. Viertelj.* 3, 1). Neben Akonitsäure im *Equisetum fluviatile.* Baup (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 312).

Bildung. Die bei Zersetzung von Asparagin oder activer Asparaginsäure durch salpetrige Säure entstehende Aepfelsäure gehört

hierher. PASTEUR. — Beim Erhitzen von Tartersäure mit 2-fach-Iodphosphor und Wasser wird neben oder vor der Bernsteinsäure Aepfelsäure gebildet. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 51, 372; *Ann. Pharm.* 117, 134).

Nach SCHOONBROODT (*Par. Soc. Bull.* 1861, 77) bildet sich Aepfelsäure beim Einwirken von 3 Th. Chlorkalk auf ein Gemisch von 1 Th. Zucker mit $^1/_2$ Th. Kalkhydrat. — Nach G. REICH (*N. Br. Arch.* 62, 148; *Ann. Pharm.* 86, 280) hält der saure Rückstand von der Destillation des *Spirit. aetheris nitrosi* aus Salpetersäure und Weingeist bisweilen Aepfelsäure (oder Glycolsäure? KR.). — Ueber Darstellung von Aepfelsäure aus Vogelbeeren s. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 60, 477).

Eigenschaften. Die Krystalle (V, 341) beginnen bei 100° im Wasserbade zu schmelzen und geben bereits bei 140° Wasser aus. — In Wasser gelöst bewirken sie schwache Linksdrehung der Polarisationsebene, das Molecularrotationsvermögen scheint durch Verdünnung und durch Temperaturerhöhung verstärkt zu werden, Borsäure verstärkt es erheblich, andere Mineralsäuren oder Pflanzensäuren vermindern es oder führen es in Rechtsdrehung über. PASTEUR. (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 67; 34, 30; 38, 437).

Aepfelsäure verhält sich zur Bernsteinsäure, wie Glycolsäure zur Essigsäure.

Zersetzungen. 1. Bei der *Electrolyse* des äpfelsauren Kalis werden Kohlensäure, ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas und eine flüchtige Säure gebildet. BREWSTER (*Krit. Zeitschr.* 9, 680). — 2. Wird durch wässriges *2-fach-chromsaures Kali* zu Malonsäure oxydirt, bei Anwendung von äpfelsaurem Kalk bildet sich viel Oxalsäure und anscheinend keine Malonsäure; auch nicht beim Einwirken von *Bleisuperoxyd* auf freie Aepfelsäure. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 47, 76). — *Uebermangansaures Kali* oxydirt die verdünnte warme wässrige, mit Schwefelsäure versetzte Lösung, wobei 8 bis 9 At. Sauerstoff aufgenommen, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser gebildet werden ($C^8H^6O^{10} + 8O = 2C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 2HO$), übersättigt man hierauf mit Kalilauge, so wird auch die Ameisensäure oxydirt. PÉAN DE ST. GILLES (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 393). — Beim Destilliren mit *Braunstein* und Wasser wird Aldehyd erzeugt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 14). — In einer mit Terpenthinöl bedeckten Mischung von Aepfelsäure, Kalk und Wasser bildete sich bei einjährigem Stehen etwas Oxalsäure, die meiste Aepfelsäure blieb unverändert. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 462).

3. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender *Salzsäure* meist in Fumarsäure verwandelt. DESSAIGNES [*Compt. rend.* 42, 494 (524)]. So wirkt auch Erhitzen mit viel überschüssiger rauchender *Hydrobromsäure* auf 100°, während dieselbe Hydrobromsäure zu gleichem Maass mit Aepfelsäure mehrere Tage auf 100° erhitzt Monobrombernsteinsäure erzeugt. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 130, 21). — Sehr conc. wässrige *Hydriodsäure* bildet bei 130° Bernsteinsäure. $C^8H^6O^{10} + 2HJ = C^8H^6O^8 + 2HO + 2J$. R. SCHMITT (*Ann. Pharm.* 114, 106), — 4. Beim Destilliren von äpfelsaurem Kalk mit 4 Th. *5-fach-Chlorphosphor* werden Chlorphosphorsäure, Salzsäure und Chlorfumaryl gebildet. PERKIN u. DUPPA (*Ann. Pharm.* 112, 24). Schon LIES-BODART

(*Compt. rend.* 43, 391; *Ann. Pharm.* 100, 327) erhielt Fumarsäure, indem er die durch Chlorphosphor erzeugten Producte mit Wasser zersetzte.

5. Durch Behandeln von in absolutem Weingeist gelöster Aepfelsäure mit *Natrium* wird eine wasserstoffreichere Säure erhalten. Sie trocknet neben Vitriolöl zur krystallischen oder zur porcellanartigen Masse ein, welche an der Luft zerfliesst und sich in der Hitze zersetzt. Sie bildet ein in glänzenden Krystallen $= C^8H^6Ca^2O^{10} + 5Aq$ anschiessendes Kalksalz, welches sich, auch wenn es bei Siedhitze dargestellt wurde, in heissem und kaltem Wasser löst und Eisenchlorid hellgelb fällt. Die Säure löst sich nicht in Weingeist und Aether. Kämmerer (*Krit. Zeitschr.* 9, 712).

Verbindungen. Active Aepfelsäure zerfliesst an feuchter Luft. Pasteur. Die Salze zeigen sämmtlich Moleculardrehungsvermögen, aber in verschiedenem Grade, bald nach Rechts, bald nach Links. Pasteur.

Saures äpfelsaures Ammoniak. — Krystallisirt aus Wasser oder Salpetersäure meist in holoëdrischen Formen, aber in hemiëdrischen, wenn die Lösung von den bei anfangendem Schmelzen entstehenden Zersetzungsproducten hält. Hierbei erscheinen anfangs rhombische Säulen, welche an den Enden nur durch gekrümmte Tetraëderflächen begrenzt sind, beim Umkrystallisiren treten noch 2 Domen hinzu, endlich verschwinden bei fernerem Umkrystallisiren die hemiëdrischen Flächen ganz. — Spec. Gew. = 1,55, gegen Wasser von $12^0$5. In Wasser gelöst auch nach Zusatz von Ammoniak linksdrehend, durch Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung rechtsdrehend. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160 bis 200^0 unter den beim Fumarimid angegebenen Erscheinungen. — Löst sich in 31,1 Th. Wasser von $15^0$7. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 84 und 34, 30). S. Rammelberg's Messungen (*Pogg.* 90, 38). — Ueber die bei der Krystallisation eintretenden Erscheinungen s. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 5 *Pogg.* 100, 157).

Aepfelsaurer Kalk. — a. *Neutraler.* — Wird aus der Lösung in Ammoniak in hemiëdrischen Krystallen erhalten, deren Lösung in Ammoniak sowohl, wie in Salzsäure die Polarisationsebene nach Rechts, aber verschieden stark dreht. Pasteur. — Bei der Gährung mit Casein (V, 345) sah Kohl (*N. Br. Arch.* 65, 17; *Ann. Pharm.* 78, 352) viel Milchsäure auftreten.

b. *Saurer.* — Neue Messungen der Krystalle von Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 58 und 38, 439). Die Krystalle sind holoëdrisch, wenn sie aus Wasser, hemiëdrisch, wenn sie aus Salpetersäure anschossen. Ihre Lösung in Wasser ist linksdrehend, die ammoniakalische rechtsdrehend. Pasteur. — Verliert nach Bertagnini (*Cimento* 2, 306; *Lieb. Kopp* 1855, 478) bei 130 bis 140^0 die der Formel $C^8H^5CaO^{10} + 6Aq$ entsprechende Menge Wasser, aber hält dann schon Fumarsäure.

Aepfelsaures Antimonoxyd-Ammoniak. — Kocht man das (mit Linksdrehungsvermögen begabte) saure äpfelsaure Ammoniak mit

Antimonoxyd, so zeigt das Filtrat Rechtsdrehung und setzt bei freiwilligem Verdunsten hemiëdrische Krystalle des Doppelsalzes ab, neben denen ein Theil des sauren äpfelsauren Ammoniaks unverändert anschiesst. (α) j für das Doppelsalz = + 115°47. PASTEUR.

Das *neutrale äpfelsaure Zinkoxyd* zeigt Rechtsdrehung. PASTEUR. S. die Messungen der Krystalle von HANDL (*Wien. Acad. Ber.* 37, 390; *Lieb. Kopp* 1859, 289), daselbst auch die der Krystalle des *sauren äpfelsauren Manganoxyduls.*

Aepfelsaures Bleioxyd. (V, 350). — a. *Viertel oder basisches?* 1. Tropft man in 180 Gr. kochenden Bleiessig 2 Gr. zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirte Aepfelsäure und kocht längere Zeit, so entsteht ein dichter amorpher Niederschlag, welcher sich leicht in Salpetersäure, zum Theil in Essigsäure löst. KRUG (*Zeitschr. für gesammte Naturw.* 18, 225). OTTO (*Ann. Pharm.* 127, 177). Verliert nach OTTO nach dem Trocknen bei 100° bei 150° noch 3,2 bis 3,9 Proc. Wasser (2 At. = 3,2 Proc. HO).

	aa.		KRUG. Bei 110°.	OTTO. Bei 150°.		bb.	
8 C	48	8,82	8,57	8,1	8 C	48	8,68
2 H	2	0,37	0,55	0,6	3 H	3	0,54
4 PbO	446	81,99	82,33	81,7	4 PbO	446	80,65
6 O	48	8,84	8,55	9,6	7 O	56	10,13
$C^8H^2Pb^4O^{10}$	544	100,00	100,00	100,0	$C^8H^3Pb^3O^{10},PbO$	553	100,00

KRUG und OTTO geben die Formel aa, da aber KRUG's Bleioxydbestimmungen von 81,64 bis 82,40 Proc., bei völlig neutralisirter Aepfelsäure bis zu 83,98 Proc. und OTTO's Bestimmungen weit stärker schwanken, so scheint mir die wahrscheinlichere Formel bb nicht widerlegt. KR.

2. Der Niederschlag, welchen Bleizucker in ammoniakalischen äpfelsauren Salzen erzeugt, ist ein wasserfreies Salz = $C^8H^4O^8$, 4PbO, welches in kochendem Wasser nicht schmilzt und nicht daraus krystallisirt. [Also wie GOUPIL (V, 350)]. Es löst sich in wässrigem Bleizucker und wird aus der conc. Lösung durch Ammoniak weiss gefällt. Auf Zusatz von Essigsäure zu dem in heissem Wasser vertheilten Salze vermindert sich sein Volum und schmilzt es. PASTEUR.

b. *Neutrales.* — $C^8H^4Pb^2O^{10}$ + 6Aq. Das amorphe Salz verliert sein Wasser leicht neben Vitriolöl, schwieriger das krystallisirte, welches selbst bei 100° nur langsam wasserfrei wird. Das trockne Salz schmilzt nicht bei 170°, wo es mattweiss wird. Erhitzt man es mit Wasser, wobei es schmilzt, so scheidet sich der gelöste Theil beim Erkalten sogleich in Krystallen aus (Unterschied vom inactiven Salz). Löst sich in wässrigem Bleizucker und schiesst bei langsamem Verdunsten in seidenglänzenden Nadeln an. PASTEUR.

Aepfelsaures Thalliumoxydul krystallisirt langsam, schmilzt unter 100° und zerfliesst an der Luft. KUHLMANN.

Die braungrüne Lösung von feuchtem frisch gefällten *Eisenoxydhydrat* in wässriger Aepfelsäure färbt sich beim Einengen, besonders am Rande, apfelgrün und lässt eine amorphe leicht lösliche Masse, welche das Eisen als

Oxydul hält. Dabei wird keine Tartersäure gebildet. Ludwig (*N. Br. Arch.* 107, 4).

Aus den gemischten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit äpfelsaurem Ammoniak krystallisirt nach H. Schulze (*N. Br. Arch.* 57, 273) ein Doppelsalz in luftbeständigen grasgrünen Spiessen, äpfelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak haltend.

Aepfelsaurer Harnstoff. — $C^2N^2H^4O^2,C^8H^6O^{10}$. Sechsseitige Tafeln von demantartigem Glasglanz, dem 2- und 1-gliedrigen System angehörend. Loschmidt (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 656). — Der neutrale (halbsaure) äpfelsaure Harnstoff krystallisirt schwierig. Dessaignes. (*N. J. Pharm.* 32, 37).

Pilzsäure (V, 354). — Braconnot's Pilzsäure ist für ein Gemenge von Aepfelsäure mit Citronensäure und Phosphorsäure zu halten, auch findet sich in den Schwämmen Fumarsäure. Dessaignes (*Compt. rend.* 37, 782; *Ann. Pharm.* 89, 120).

* Inactive Aepfelsäure (V, 355).

$C^8H^6O^{10} = C^8H^6O^4,O^6$.

Pasteur. *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 46; *Lieb. Kopp* 1851, 391.
Kekulé. *Ann. Pharm.* 117, 120; 130, 21.
Kämmerer. *J. pr. Chem.* 88, 321; *Chem. Centr.* 1863, 1068.

1. Bildet sich beim Zerlegen von inactiver Asparagsäure mit salpetriger Säure, sowie neben Fumarimid beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak. Pasteur. — 2. Das beim Vermischen von Monobrombernsteinsäure (mag diese Säure aus Bernsteinsäure oder aus activer Aepfelsäure erhalten sein) mit Silberoxyd entstehende weisse Silbersalz zerlegt sich schon in der Kälte unter Bildung von optisch inactiver Aepfelsäure. $C^8H^5BrO^8 + AgO + HO = C^8H^6O^{10} + AgBr$. Kekulé. — Auch die beim Erhitzen von Fumarsäure mit Salzsäure nach Dessaignes entstehende Aepfelsäure (*Suppl.* 753) gehört ohne Zweifel hierher.

Eigenschaften. Die nach 1 erhaltene inactive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die active in weissen Warzen, welche sich bei 100° nicht verändern, bei 133° schmelzen, bei 150° Wasser abgeben und sich dabei wie die active in Maleinsäure und Fumarsäure verwandeln. Sie nehmen an feuchter Luft kaum Wasser auf und zerfliessen selbst an gesättigt feuchter nicht. Pasteur. Die nach 2 erhaltene inactive Säure ist gleichfalls leichter als die active zu luftbeständigen Nadeln und Blättchen, Kämmerer, krystallisirbar, sie schmilzt bei 112 bis 115°. Kekulé.

Saures Ammoniaksalz. — Ausser wenig gut ausgebildeten wasserfreien Krystallen, welche mit denen des activen Salzes in Bezug auf Form und Zusammensetzung übereinkommen, aber niemals hemiëdrische Flächen zeigen, werden schöne harte sehr klare 2- und 1-gliedrige Krystalle eines 2-fach-gewässerten Salzes erhalten.

Die Flächen n, u, i aus Fig. 79. n:n=124°39′; u:n=149°33′; i:i=127°20′; i:n=85°22′. Sie geben bei 90° Ammoniak ab, schmelzen bei 125 bis 130° und liefern bei weiterem Erhitzen, (wie auch die wasserfreien Krystalle des inactiven Salzes), aber etwas leichter dieselben Producte wie das active Salz. PASTEUR.

	Krystalle.		PASTEUR. Mittel.
8 C	48	28,40	28,25
N	14	8,28	
11 H	11	6,51	6,50
12 O	96	56,81	
$C^8H^5(NH^4)O^{10} + 2Aq$	169	100,00	

Die inactive Säure bildet ein krystallisirbares *Kalisalz* = $C^8H^4K^2O^{10} + 4HO$. KÄMMERER. — Ihr weisses amorphes *Barytsalz* mit 56,87 Proc. Baryt löst sich nicht in kaltem und kochendem Wasser, leicht in Salpetersäure und ist nicht fällbar durch Ammoniak. KEKULÉ.

Kalksalze. — Die inactive Säure verhält sich gegen Kalkwasser wie die active. PASTEUR. Mit dieser Angabe stimmt nicht ganz folgende: Sie wird durch Kalkwasser in der Kälte nicht gefällt, aber scheidet *beim Kochen* wasserfreies Salz = $C^8H^4Ca^2O^{10}$ als körnig krystallisches Salz aus; sie bildet beim Vermischen ihres sauren Ammoniaksalzes mit einem löslichen Kalksalz auch auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, aber scheidet in 24 Stunden klare Krystalle von *fünffach*-gewässertem Salz ab.

Das saure Kalksalz krystallisirt in den Formen des activen Salzes, doch ohne hemiëdrische Flächen.

Bleisalze. — Das neutrale Salz der inactiven Säure = $C^8H^4Pb^2O^{10} + 6Aq$ wird langsamer als das der activen krystallisch und bleibt stets mehrere Tage amorph. Es schmilzt leicht in kochendem Wasser; der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten als amorpher Niederschlag aus, welcher bei mehrtägigem Stehen krystallisch wird. Im Uebrigen verhält sich die inactive Säure gegen Bleizucker wie die active. PASTEUR. Nach KÄMMERER ist das Bleisalz (der nach 2 erhaltenen Säure) amorph, in Wasser und Essigsäure unlöslich und wird beim Kochen mit Wasser weder weich noch krystallisch. Hier könnte das basische Salz (s. bei activer Aepfels.) gemeint sein. KR. — KEKULÉ's Bleisalz ballt beim Erhitzen in der überschüssigen Bleizucker haltenden Mutterlauge zum Harz zusammen.

Das amorphe *Silbersalz* der inactiven Säure scheidet beim Waschen mit Wasser Metall aus. KÄMMERER.

* Isomalsäure (V, 355).

$C^8H^6O^{10} = C^8H^6O^4,O^6$.

KÄMMERER. *Krit. Zeitschr.* 1863, 219; *J. pr. Chem.* 88, 321; *Chem. Centr.* 1863, 1067; *Lieb. Kopp* 1863, 378. — *Ann. Pharm.* 139, 257.

Fand sich als Silbersalz ausgeschieden in dem Silberbade von Photographen, einer Flüssigkeit, in welche Silbersalpeter und Bernsteinsäure, Milch-

säure, Citronsäure, Milchzucker und Honig gelangt waren. Es gelang Kämmerer nicht Isomalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure und Silbersalpeter auf einen der genannten Körper zu erzeugen, und vermuthet er, die Isomalsäure finde sich bereits fertig gebildet im Citronsafte oder der käuflichen Citronsäure und häufe sich nur im Silberbade an.

Durch Zerlegen des fein zerriebenen und im Wasser vertheilten Silbersalzes mit Hydrothion oder mit warmer Salzsäure und Einengen des Filtrats wird die freie Isomalsäure erhalten.

Eigenschaften. Durchsichtige luftbeständige gut ausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systems, denen des Augits ähnlich. Wasserfrei und optisch unwirksam. Schmilzt bei 149°, krystallisirt nicht wieder nach dem Schmelzen.

			Kämmerer.
8 C	48	35,82	35,84
6 H	6	4,48	4,61
10 O	80	59,70	59,55
$C^8H^6O^{10}$	134	100,00	100,00

Isomer mit Aepfelsäure und Biglycolsäure, auch von letzterer Säure bestimmt verschieden. Kämmerer (*Ann. Pharm.* 131, 372).

Zersetzungen. Gibt beim *Erhitzen* auf 160° Wasser aus und lässt bis 200° Pyrisomalsäureanhydrid als gelbes Oel übergehen, dann folgt wenig dunkles brenzliches Oel, während Kohle bleibt. — Wird durch *Hydriod* von 126° Siedpunkt bei 150° in 2 Tagen nicht verändert.

Die Säure trübt sich an der Luft, ohne zu zerfliessen. Sie löst sich leicht in *Wasser.*

Zweibasisch. Bildet *einfach-* und *halbsaure* Salze. Die Säure verhindert nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien. Ihre unlöslichen Salze lösen sich in freier Isomalsäure.

Isomalsaures Ammoniak. — $C^8H^5(NH^4)O^{10} + 4HO$. — Mit Ammoniak neutralisirte wässrige Isomalsäure lässt beim Einengen zähe saure Flüssigkeit, welche beim Stehen zur strahligen Krystallmasse mit 7,56 Proc. Stickstoff erstarrt (Rechn. = 7,49 Proc. N). — Schmilzt bei 100° und verkohlt bald darauf.

Isomalsaures Kali. — a. *Einfach.* — Zähe nicht zerfliessliche Masse, welche bei sehr langem Stehen krystallisch wird; sehr leicht löslich in Wasser.

b. *Halb.* — $C^8H^4K^2O^8 + 2HO$. — Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Iodkalium. Strahlig vereinigte Nadeln, welche 34,23 Proc. Kalium halten (Rechn. = 34,33 Proc. K).

Isomalsaurer Baryt. — Das Ammoniaksalz fällt aus Barytsalzen völlig amorphen, auch in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag, auch durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser zu erhalten.

Isomalsaurer Kalk. — *Halb.* $C^8H^4Ca^2O^{10} + 2HO$. Das aus dem Ammoniaksalz durch Chlorcalcium gefällte und das durch Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser erhaltene amorphe Salz wird durch längeres Erwärmen mit Wasser krystallisch, letzteres zu spitzen rhombischen Tafeln. Löst sich nicht in kaltem und kochendem Wasser. Verliert bei 150° 12,65 Proc. Wasser, nicht mehr bei 225° (Rechn. = 12,00 Proc. HO).

Isomalsaures Bleioxyd. — Amorph, löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, schmilzt und erweicht nicht in kochendem Wasser.

			Kämmerer.
8 C	48	14,14	13,87
4 H	4	1,18	1,09
2 Pb	207	61,11	
10 O	80	23,57	
$C^8H^4Pb^2O^{10}$	339	100,00	

Das Ammoniaksalz fällt *Kupferoxyd-* und *Eisenoxydsalze* nicht. — Das Kalisalz fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul* weiss flockig.

Isomalsaures Silberoxyd. — Das im Photographensilberbade erzeugte Salz bildet schwere Krusten, welche sich leicht in freier Isomalsäure, Salpetersäure und Ammoniak lösen und beim Neutralisiren als amorpher, beim Stehen und rascher beim Erwärmen krystallisch werdender Niederschlag wiedererscheinen, welcher aus mikroskopischen schief zugespitzten Säulen besteht. Verpufft beim Erhitzen.

			Kämmerer.
8 C	48	13,79	14,34
4 H	4	1,15	1,25
2 Ag	216	62,07	62,01
10 O	80	22,99	22,40
$C^8H^4Ag^2O^{10}$	348	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist.*

Isomalvinester. — $2C^4H^5O,C^8H^4O^8$. — Durch Erwärmen von isomalsaurem Silber mit Iodvinafer, Ausziehen mit Aether und Verdunsten als zähe hellgelbe Flüssigkeit von Obstgeruch zu erhalten. Gesteht nicht bei — 20°. Nicht unzersetzt destillirbar.

Weinisomalsäure. — $C^4H^6O^2,C^8H^4O^8$. — Durch Erhitzen des Vinesters mit Wasser auf 100°. Bleibt beim Verdunsten als zähe dunkle Masse, welche mit conc. Hydriod in Isomalsäure und Iodvinafer zerfällt, und mit Ammoniak kein Amid bildet.

Gepaarte und von der Aepfelsäure abgeleitete Verbindungen.

* Methyläpfelsäure (V, 355).

$C^{10}H^8O^{10} = C^2H^4O^2,C^8H^4O^8$.

Wird durch Einwirkung von Holzgeist auf Aepfelsäure erzeugt und bildet ein in Weingeist lösliches Kalksalz. — Das Gleiche gilt für *Aethyläpfelsäure.* Demondesir.

* Aepfelformester (V, 355).

$C^{12}H^{10}O^{10} = 2C^2H^3O,C^8H^4O^8$.

Demondesir. *Compt. rend.* 33, 227; *Ann. Pharm.* 80, 301; *Lieb. Kopp* 1851, 514.

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in mit Holzgeist vermischte Aepfelsäure gebildet und der mit kohlensaurem Kali neutralisirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Vinäther entzogen. Nachdem durch Erwärmen oder im Vacuum Vinäther, Holzgeist und

Wasser verjagt sind, wird der zurückbleibende Ester durch nochmaliges Lösen in Aether und Verdunsten gereinigt.

Flüssig, dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles. — Nicht ohne Zersetzung destillirbar. — Bildet mit Ammoniak Malamid. Mischt sich mit Wasser.

* Aepfelvinester (V, 355).

$C^{16}H^{14}O^{10} = 2C^4H^5O,C^8H^4O^8$.

Wie Aepfelformester zu erhalten. Demondesir. Man entfernt flüchtige Beimengungen durch längeres Erhitzen im Wasserbade und lässt im Vacuum stehen, bis das Gewicht constant bleibt. — Erhitzt sich in Berührung mit Chloracetyl, entwickelt Salzsäure und wird zu Acetyloäpfelvinester. Wislicenus (*Ann. Pharm.* 129, 180).

* Acetyloäpfelvinester (V, 355).

$C^{20}H^{16}O^{12} = 2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^8$.

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 129, 179.

Biäthylacetylomalat. — Bildet sich unter Freiwerden von Salzsäure beim Vermischen von Aepfelvinester mit Chloracetyl. Man vollendet die Einwirkung durch halbstündiges Erhitzen auf 100°, verjagt das überschüssige Chloracetyl, löst in Weingeist und fällt mit Wasser, so lange der sich als schweres Oel abscheidende Ester noch Chlor hält. Er wird durch Trocknen im Vacuum und bei 110°, endlich durch Rectificiren gereinigt.

Farbloses schweres Oel von schwachem Aethergeruch und bitterem Geschmack. Corr. Siedpunkt bei 0,729 M. Druck = 265°7. — Wird durch kochende Kalilauge unter Bildung von Essigsäure und Aepfelsäure zersetzt. — Löst sich nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether.

			Wislicenus. Mittel.
20 C	120	51,72	51,55
16 H	16	6,90	7,01
12 O	96	41,38	41,44
$2C^4H^5O,C^{12}H^6O^{10}$	232	100,00	100,00

* Monosulfoäpfelsäure (V, 355).

$C^8H^6O^8S^2 = C^8H^6O^2S^2,O^6$.

Carius. *Ann. Pharm.* 129, 6; *Par. Soc. Bull.* (2) 1, 373; *Phil. Mag.* (4) 27, 505; *Lieb. Kopp* 1864, 388.

Bildung. Beim Einwirken von Schwefelkalium auf Monobrombernsteinsäure. $C^8H^5BrO^8 + KS,HS = C^8H^6O^8S^2 + KBr$.

Darstellung. Man erhitzt die Lösung von 1 At. Monobrombernsteinsäure in 2 At. conc. wässrigem Einfach-Schwefelkalium einige Stunden auf 110°, säuert mit Essigsäure an, verjagt das Hydrothion, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit nicht überschüssigem Bleizucker. Der erhaltene Niederschlag ist ein Gemenge von monosulfoäpfelsaurem Bleioxyd mit Bromblei, welches man unter Wasser mit Hydrothion zerlegt; die erhaltene Säure wird durch wiederholtes Abdampfen und Wiederlösen vom Hydrobrom befreit, mit Thierkohle entfärbt und bei 40°, zuletzt im Vacuum verdunstet.

Undeutlich krystallische stark saure Masse, welche sich bei 100° bräunt und darauf widrig riechenden Dampf ausgibt. Zerfliesst an feuchter Luft. — Wird durch Salpetersäure heftig angegriffen, in Schwefelsäure und Oxalsäure verwandelt, bei weniger Salpetersäure und starker Verdünnung entsteht auch Bernsteinschwefelsäure (V, 271).

Barytsalz. — Die wässrige Säure wird durch essigsauren Baryt nicht gefällt, sie erzeugt mit conc. Barytwasser in Wasser etwas lösliche Flocken.

	Bei 80°.		Carius.
8 C	48	16,85	16,78
4 H	4	1,40	1,63
2 Ba	137	48,07	47,71
2 S	32	11,23	11,14
8 O	64	22,45	22,74
$C^8H^4Ba^2O^8S^2$	285	100,00	100,00

Die wässrige Säure wird durch *Bleizucker* theilweis und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag löst sich in Essigsäure und wird in kochendem Wasser zur käsigen Masse.

Silbersalz. — Weisser voluminöser Niederschlag, welcher sich in Essigsäure und in Ammoniakwasser löst. Schwärzt sich am Lichte oder beim Erwärmen.

	Im Vacuum.		Carius.
$C^8H^4O^8$	116	31,87	
2 Ag	216	59,34	59,12
2 S	32	8,79	8,40
$C^8H^4Ag^2O^8S^2$	364	100,00	

Sauerstoffbromkern $C^8BrH^5O^4$.

* Monobromäpfelsäure (V, 355).

$C^8H^5BrO^{10} = C^8H^5BrO^4,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 360.

Wird durch Kochen des wässrigen bibrombernsteinsauren Natrons erhalten. S. *Suppl.* 844. Dabei wird die Flüssigkeit sauer und erstarrt beim Einengen durch Ausscheidung von einfach-monobromäpfelsaurem Natron, welches durch Pressen, Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Aus dem Natronsalz lässt sich durch Salzsäure, aus dem Bleisalz durch Hydrothion eine *Säure* erhalten, welche aber der Monobrommaleïnsäure sehr ähnlich und wohl entstanden ist, indem die anfangs ausgeschiedene Monobromäpfelsäure 2 At. Wasser verliert. Auch durch Neutralisiren mit *kohlensaurem Natron* (oder anderen Basen) geht das saure Natronsalz in monobrommaleïnsaures Natron über (s. brommaleïnsaures Silberoxyd, *Suppl.* 759); aber tropft man *Kalkwasser* in seine kochende Lösung bis zur alkalischen Reaction, so scheidet sich inactiv-tartersaurer Kalk aus. — *Natriumamalgam* erzeugt aus Monobromäpfelsäure Bernsteinsäure.

Natronsalz. — Einfach-saures. — Feine Nadeln, welche beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung als aus Schuppen bestehende Warzen, bei langsamem Verdunsten als durchsichtige grosse Nadeln wieder erscheinen. — Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist.

		Bei 100°.		Kekulé.
8	C	48	20,42	20,32
4	H	4	1,70	1,93
	Br	80	34,04	34,51
	Na	23	9,79	10,03
10	O	80	34,04	33,21
$C^8H^4BrNaO^{10}$		235	100,00	100,00

Bleisalz. — Bleizuckerlösung fällt aus dem wässrigen Natronsalz weisses amorphes Pulver, welches sich wenig in kochendem Wasser löst, aber aus heissem Bleizucker krystallisirt. Die Krystalle verlieren bei 170° 4,94 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 4,11 Proc. HO).

			Kekulé.	
			Amorph neben Vitriolöl.	Krystalle bei 170°.
8	C	48	11,49	11,64	
3	H	3	0,71	0,75	
	Br	80	19,14	19,36	
2	Pb	207	49,28	49,59	49,72
10	O	80	19,14	18,66	
$C^8H^3BrPb^2O^{10}$		418	100,00	100,00	

Amidkern $C^8AdH^5O^4$.

Asparagsäure (V, 356).

$C^8NH^7O^8 = C^8AdH^5O^4,O^4$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 30, 324; *J. pr. Chem.* 50, 289. — *Compt. rend.* 31, 432; *J. pr. Chem.* 51, 247; *Lieb. Kopp* 1850, 375 und 414. — *Rev. scient.* (4) 1, 22; *Ann. Pharm.* 83, 83; *Lieb. Kopp* 1852, 466.
J. Wolff. *Ann. Pharm.* 75, 293; *Lieb. Kopp* 1850, 415.
Pasteur. *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 78; 34, 30; *Ann. Pharm.* 82, 324; *Lieb. Kopp* 1851, 388.

Es sind nach Pasteur zu unterscheiden: 1. *Optisch active Asparagsäure*, welche nach V, 356 aus Asparagin erhalten wird; — 2. *Optisch inactive Asparagsäure*, aus saurem äpfelsauren Ammoniak darzustellen.

Active Asparagsäure. — Findet sich in der Melasse, aus dem Asparagin des Rübensaftes entstanden. Scheibler. Asparagin geht bei der Gährung mit Caseïn zunächst in asparaginsaures Ammoniak über. Dessaignes.

Darstellung. a. *Aus Asparagin.* Man kocht Asparagin drei Stunden mit überschüssiger Salzsäure, verdunstet, löst die zurückbleibende salzsaure Asparaginsäure in Wasser, neutralisirt zur Hälfte mit Ammoniak und lässt krystallisiren. Dessaignes. Aehnlich verfährt Pasteur. — b. *Aus Melasse.* Man fällt die mässig verdünnte Melasse mit etwas überschüssigem Bleiessig, versetzt das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wäscht und zerlegt das niedergefallene asparagsaure Salz mit Hydrothion. Die von Schwefelquecksilber heiss abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Verdunsten Krystalle, welche durch Abwaschen und Auskochen mit Weingeist, dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Scheibler (*Krit. Zeitschr.* 9, 278).

Eigenschaften. Undeutliche seiden- oder glimmerglänzende Blättchen des rhombischen Systems, bisweilen sehr kleine sechsseitige Säulen mit niedrigen Zuspitzungen. Spec. Gew. verglichen mit Wasser von $12^{0}5 = 1{,}6613$. Die in Natronlauge ($[a]j = 2^{0}2$) und die in Ammoniak ($[a]j = 11^{0}67$) gelöste Säure besitzt Linksdrehungsvermögen, in Salzsäure ($[a]j = 27^{0}68$) oder Salpetersäure gelöst, ist sie rechtsdrehend. Pasteur. — Erleidet bei 250^{0} keine Veränderung und verkohlt bei höherer Temperatur unter Ausgabe von Cyanammonium oder Blausäure. Kolbe.

Löst sich in 364 Th. *Wasser* von 11^{0}; die heissgesättigte Lösung hält nach dem Erkalten mehr davon zurück. Pasteur.

Asparagsäure ist *zweibasisch.* Sie verhält sich zu Aepfelsäure, wie Glycocoll zu Glycolsäure, also nicht wie Oxaminsäure zu Oxalsäure. (Vergl. V, 356). S. Kolbe (*Ann. Pharm.* 121, 232). — Laurent (*Compt. chim.* 1851, 177; *J. pr. Chem.* 55, 61) hielt sie für einbasisch. — Asparagsäure vereinigt sich auch mit *Säuren.*

Schwefelsaure Asparagsäure. — $C^{8}NH^{7}O^{8},2(HO,SO^{3})$. Man versetzt auf 50 bis 60^{0} erwärmtes Vitriolöl mit Asparagsäure, so lange sich davon löst und lässt verschlossen stehen, wo nach einigen Tagen grosse zusammengewachsene Säulen erscheinen, welche man mit Weingeist wäscht. Sie halten 42,82 Proc. Vitriolöl (Rechn. = 42,42 Proc. HO,SO^{3}). Dessaignes.

Salzsaure Asparagsäure. — $C^{8}NH^{7}O^{8},HCl$. Man verdunstet Asparagsäure mit überschüssiger Salzsäure zum Syrup und lässt langsam erkalten. Dessaignes. Zerfliessliche Säulen des rhombischen

Systems von etwa 90°, zwei gegenüberstehende Kanten sind stark abgestumpft, die Enden begrenzt durch 2 unter etwa 115° zusammenstossende Tetraëderflächen. Rechtsdrehend, $[a]j$ für die Krystalle = 24°427. Pasteur. — Verliert in der Hitze Salzsäure und Wasser und lässt Fumarimid. Zersetzt sich beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung von Asparagsäure. Pasteur. Hält 21,24 Proc. Salzsäure (Rechn. = 21,53 Proc. HCl). Dessaignes.

Salpetersaure Asparagsäure bildet schöne Krystalle. Dessaignes.

Asparagsaures Ammoniak. — Erhitzt man das Salz auf 200°, so lange noch Ammoniak fortgeht, so bleibt ein brauner Rückstand, aus welchem Salzsäure inactive Asparagsäure scheidet. Dessaignes.

Natronsalz. — $C^8NH^6NaO^8 + 2HO$. Krystallisirt aus der mit reinem oder kohlensaurem Natron neutralisirten Säure nach dem Eindampfen zum Syrup in Nadeln des rhombischen Systems mit Tetraëderflächen endend. Winkel an der Oberkante der Tetraëderflächen ungefähr 106½°. — Linksdrehend, $[a]j$ = 2°23. Löst sich etwas reichlicher in Wasser als das inactive Salz. Pasteur. Hält 17,84 Proc. Natron, verliert bei 150 bis 160° 9,60 Proc. Wasser und färbt sich bei 170° unter Ammoniakverlust gelb. (Rechn. = 17,91 Proc. NaO und 10,40 Proc. HO). Dessaignes.

Das Natronsalz liefert keine Krystalle mit mehr Natron und bildet mit asparagsaurem Kali kein Doppelsalz. Dessaignes.

Asparagsaurer Baryt. — a. *Halb.* $C^8NH^5Ba^2O^8 + 6Aq$. — Die heisse mässig conc. Lösung von b gesteht auf Zusatz von Barythydrat zur Krystallmasse, nach dem Verdünnen und langsamen Erkalten erscheinen glänzende dicke Säulen, welche 47,53 Proc. Baryt halten (Rechn. = 47,48 Proc. BaO). Sie werden im Vacuum undurchsichtig und verlieren die Hälfte ihres Wassers, bei 160° geht alles Wasser = 16,40 Proc. fort (Rechn. = 16,78 Proc. HO). Aus der stark alkalisch reagirenden Lösung fällt Kohlensäure die Hälfte des Baryts. Dessaignes.

b. *Einfach.* $C^8NH^6BaO^8 + 4Aq$. — Seidenartige sehr feine Nadeln von neutraler Reaction, welche bei 160° 14,40 Proc. Wasser = 4 At. (Rechn. = 15,22 Proc. HO) verlieren und dann 38,05 Proc. Baryt halten (Rechn. = 38,12 Proc. BaO). Dessaignes.

Asparagsaurer Kalk. — *Halb.* $C^8NH^5Ca^2O^8 + 8Aq$. — Die mit überschüssigem Kalk versetzte Säure liefert beim Verdunsten schöne Säulen, welche 23,09 Proc. Kalk (Rechn. = 23,04 Proc. CaO) halten und im Vacuum bei 160° bis 28,57 Proc. Wasser verlieren (8 At. = 29,62 Proc. HO). — Aus der stark alkalischen Lösung fällt Kohlensäure die Hälfte des Kalks. — Das *einfach-saure Salz* ist ein unkrystallisirbares Gummi. Dessaignes.

Aus dem einfachsauren Barytsalz wird durch Vermischen mit überschüssigem Kalk kein Doppelsalz erhalten. Dessaignes.

Asparagsaures Kupferoxyd. — $C^8NH^5Cu^2O^8 + 10Aq.$ — Aus der dunkelvioletten Flüssigkeit, welche durch Vermischen des einfach-sauren Barytsalzes mit Kupfervitriol erhalten wird, scheiden sich beim Erkalten die V, 359 beschriebenen Nadeln des halbsauren Kupferoxydsalzes, während die wenig gefärbte Lösung viel freie Schwefelsäure hält. Die blassblauen Nadeln verlieren bei 160° 31,78 Proc. = 10 At. Wasser (Rechn. = 31,65 Proc. HO) und halten 27,98 Proc. Oxyd (Rechn. = 27,90 Proc. CuO). Sie lösen sich in warmer wässriger Asparagsäure mit violetter Farbe zu einfach-saurem Salz. Dessaignes.

Asparagsaures Quecksilberoxyd. — $C^8NH^6HgO^8,HgO$. Durch Kochen der wässrigen Säure mit Quecksilberoxyd als weisses Pulver mit 63,58 Proc. Oxyd zu erhalten (Rechn. = 63,52 Proc. HgO). Dessaignes.

Asparagsaures Silberoxyd. — a. *Halb.* $C^8NH^5Ag^2O^8$. Vermischt man schwach ammoniakalische Asparagsäure mit Silbersalpeter, so lange der entstehende Niederschlag beim Umrühren noch verschwindet, so scheiden sich nach 24 Stunden weisse verworrene lichtempfindliche Krystalle aus, welche im Vacuum oder bei 100° 62,19 Proc. Silber halten, obiger Formel entsprechend. Dessaignes. Pasteur. — b. *Einfach.* $C^8NH^6AgO^8$. Scheidet sich aus der Mutterlauge von a und wird auch durch Kochen von wässriger Asparagsäure mit Silberoxyd erhalten. — Gelbliche Krystalle mit 45,4 Proc. Silber (Rechn. = 45,0 Proc. Ag). Dessaignes.

2. *Inactive Asparagsäure.* — Wird aus den in Wasser unlöslichen Producten erhalten, welche sich beim Erhitzen von saurem äpfelsauren, saurem fumarsauren oder maleïnsauren Ammoniak auf 180°, von activem asparagsauren Ammoniak auf 200°, oder beim Erhitzen von asparagsaurem Baryt mit weinschwefelsaurem Kali bilden. Die entstehenden unter sich gleichen oder ähnlichen Producte gehen beim Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure in inactive Asparagsäure über. Dessaignes. Pasteur.

Wolff erhitzt saures äpfelsaures Ammoniak in kleinen Antheilen auf 180°, so lange noch Wasser fortgeht, wäscht die röthliche, bei zu starkem Erhitzen dunkelrothe Masse mit heissem Wasser aus und kocht den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so lange die Lösung noch durch Wasser getrübt wird. Man verdunstet zur vollständigen Trockne, neutralisirt die rückbleibende krystallische Verbindung von Salpetersäure und Asparagsäure zur Hälfte mit Ammoniak und lässt die Säure krystallisiren, was durch Weingeistzusatz beschleunigt wird. Oder man neutralisirt vollständig durch Kalk, trennt mittelst Weingeist den darin unlöslichen asparagsauren vom löslichen salpetersauren Kalk und zerlegt das Kalksalz mit Oxalsäure. Wolff.

Die so erhaltene Asparagsäure zeigt die Zusammensetzung der activen Säure, aber bewirkt in Lösung keine Drehung der Polari-

sationsebene. Sie bildet kurze harte Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems, welche häufig durch gekrümmte Flächen linsenförmig erscheinen, bisweilen Zwillinge, deren Zwillingsebene die an den einfachen Krystallen nicht auftretende Querfläche ist. Winkel der Säulenflächen = 128°28′. Spec. Gew. = 1,6632, verglichen mit dem des Wassers von 12°5. — Bei ihrer Zersetzung mit salpetriger Säure wird inactive Aepfelsäure erhalten. — Sie löst sich in 208 Th. *Wasser* von 13°5, also reichlicher als die active Säure. — Ihre Verbindung mit *Salzsäure* bildet nicht zerfliessliche Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems, an denen Säule, Querfläche und basische Fläche vorherrschen. Winkel der Säule = 66°, Säule zu Querfläche = 123°; Basis zu Querfläche = 119°45′. Die Krystalle besitzen kein Moleculardrehungsvermögen, sie werden an der Luft mattweiss, zerlegen sich beim Erhitzen wie active salzsaure Asparagsäure, aber scheiden beim Auflösen in Wasser keine Asparagsäure aus.

Das *einfach-saure Natronsalz* bildet 2- und 1-gliedrige Krystalle, bestehend aus Säule, Querfläche, Basis und hinterer Octaëderhälfte. Basis zu Querfläche = 144°46′; Säule = 51°38′, die Krystalle häufig in Zwillingen, deren Zusammensetzungsfläche die Querfläche ist. Löst sich etwas weniger in Wasser als das active Salz. Pasteur.

Aus ammoniakalischem *Bleizucker* fällt das Natronsalz käsigen Niederschlag und setzt dann harte Warzen mit 63,83 Proc. Bleioxyd ab = $C^8NH^6PbO^8$,PbO (Rechn. = 64,3 Proc. PbO), während beim activen Salz so Warzen von basisch-essigsaurem Bleioxyd erhalten werden. — Gegen *Silbersalpeter* verhält sich die inactive Säure ganz wie die active. Pasteur.

Amidkern $C^8Ad^2H^4O^4$.

Asparagin (V, 359).

$C^8N^2H^8O^6 = C^8Ad^2H^4O^4,O^2$.

Pasteur. *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 70; *Lieb. Kopp* 1850, 413; 1851, 176.
Dessaignes. *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143; *Ann. Pharm.* 82, 237; *Lieb. Kopp* 1852, 528.

Vorkommen. In den Gerstenmalzkeimen. Lermer (*Pharm. Viertelj.* 15, 347). In den im Dunkeln gewachsenen Stengeln von *Lathyrus odoratus* und *latifolius*, *Genista juncea*, *Cotulea arborescens*. Dessaignes. In kleiner Menge in den Kastanien, Dessaignes (*N. J. Pharm.* 25, 28; *Lieb. Kopp* 1854, 666); reichlich in der Wurzel von *Robinia pseudacacia*, von welcher 30 Pfd. 5 Lth. Asparagin liefern; ist vielleicht Reinsch' *Robiniasäure* (*Repert.* 89, 198; *Jahrb. pr. Pharm.* 11, 423). Hlasiwetz (*Wien. Acad. Ber.* 13, 526). In den Wurzelknollen von *Stigmaphyllon jatrophaefolium*. Luca u. Ubaldini (*Par. Soc. Bull.* (2) 3, 203). — Im Kartoffelsaft, wie schon Vauquelin (V, 360) fand. Hirsch (*Ann. Pharm.* 51, 246). H. Ludwig (*N. Br. Arch.* 107, 10). In der Wurzel von *Scorzonera hispanica*, durch Dialyse leicht zu sondern. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 125, 291). — Im Runkelrübensaft. Dubrunfaut (*Compt. rend.* 32, 857), Scheibler (*Krit. Zeitschr.* 9, 278).

Gegen Piria (V, 360) fand Pasteur, dass die am Lichte erwachsenen grünen Wicken kein Asparagin halten, während bleiche im Keller erzogene Pflanzen vom Liter Saft 5 bis 6 Gramm lieferten. Nach Boussingault (*Compt. rend.* 58, 881 u. 917; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 297) ist Asparagin ein constantes Product der im Dunkeln wachsenden Pflanzen.

Die Darstellung aus Eibischwurzeln wird durch Dialyse des Auszuges erleichtert. A. Buchner (*Krit. Zeitschr.* 1862, 117).

Isomer mit Malamid, welche beiden Verbindungen sich durch die verschiedene Stellung der Amidatome von einander unterscheiden. S. Kolbe (*Ann. Pharm.* 121, 232).

Wird durch wässriges *übermangansaures Kali* auch beim Kochen nicht verändert. Péan de St. Gilles (N. *Ann. Chim. Phys.* 55,394). — Bei der durch *Caseïn* eingeleiteten Gährung wird zuerst asparagsaures, erst später bernsteinsaures Ammoniak gebildet. Dessaignes. (*Compt. rend.* 31,432).

Verbindungen. Mit *Wasser.* — *Gewässertes Asparagin.* — Pasteur's Messungen der Krystalle s. a. a. O. — In wässriger oder alkalischer Lösung linksdrehend, in saurer Lösung rechtsdrehend, Stärke und Art der Säure beeinflussen das Moleculardrehungsvermögen, so dass für die salpeters. Lösung $[a]j = 35^{0}09$ bis $38^{0}86$, für die in Citronensäure $= 12^{0}5$. Pasteur.

Asparagin löst sich reichlich in *Mineralsäuren*, weniger reichlich in *Citronensäure*. Es löst sich sehr leicht in wässrigen *Alkalien* und in *Ammoniak* und krystallisirt aus letzterer Lösung beim Verdunsten des Ammoniaks an der Luft. Aus den sauren, wie aus den alkalischen Lösungen wird es durch Neutralisiren unverändert gefällt, aber geht bei längerem Stehen in Asparagsäure über. Pasteur.

Schwefelsaures Asparagin (V, 364). — Aus der Lösung von 1 At. Asparagin in 2 At. Schwefelsäure werden auch auf Zusatz von Weingeist keine Krystalle erhalten. Dessaignes.

Salzsaures Asparagin (V, 364). — a. *Halb.* — Die durch Ueberleiten von Salzsäuregas über trocknes Asparagin erzeugte Verbindung hält 10,98 Proc. Salzsäure. $2C^{8}N^{2}H^{8}O^{6},HCl = 12{,}11$ Proc. HCl. Dessaignes.

b. *Einfach.* — Krystallisirtes Asparagin nimmt im Salzsäuregase um 23,19 Proc. an Gewicht zu, stösst an feuchter Luft saure Dämpfe aus und lässt nach dem Auflösen in heissem Wasser grosse nicht zerfliessliche Krystalle anschiessen, welche auch durch Weingeist aus der Lösung von 1 At. Asparagin in 1 At. Salzsäure erhalten werden. Dessaignes.

			Dessaignes.
$C^{8}N^{2}H^{8}O^{6}$	132	78,43	
HCl	36,5	21,57	21,39
$C^{8}N^{2}H^{8}O^{6},HCl$	168,5	100,00	

Salpetersaures Asparagin. — Die aus gleichen Atomen Asparagin und Salpetersäure gemischte Lösung lässt im Vacuum einen Syrup, welcher in mässiger Wärme zu grossen Krystallen wird. Dessaignes.

Asparagin-Kali (V, 364). — Trägt man überschüssiges Asparagin in warmes weingeistiges Kali, so klärt sich anfangs trübe Flüssigkeit und scheidet dann Blätter der Kaliverbindung aus. Dessaignes.

Wässriges Asparagin löst *Kalk*, eine amorphe Verbindung erzeugend, welche bei 100° etwas Ammoniak entwickelt.

			Dessaignes.
$C^8N^2H^7O^5$	123	81,45	79,20
CaO	28	18,55	20,50
$C^8N^2H^7CaO^6$	151	100,00	99,70

Asparagin-Cadmiumoxyd. — Scheidet sich aus der leicht erfolgenden Lösung von Cadmiumoxyd in wässrigem Asparagin beim Erkalten in feinen glänzenden Säulen.

			Dessaignes.
$C^8N^2H^7O^5$	123	65,77	
CdO	64	34,23	34,66
$C^8N^2H^7CdO^6$	187	100,00	

Aus der Lösung von Asparagin mit der äquivalenten Menge *Kupfervitriol* in Wasser scheiden sich beim Erkalten Nadeln von Asparagin-Kupferoxyd, das saure Filtrat liefert keine Krystalle mehr. Dessaignes.

Asparagin-Quecksilberoxyd. — Mit Quecksilberoxyd gesättigtes heisses wässriges Asparagin lässt beim Verdunsten ein Gummi, welches im Vacuum 41,49 Proc. Oxyd hält ($C^8N^2H^7HgO^6$ = 46,76 Proc. HgO). — Kocht man Wasser, in welchem Quecksilberoxyd vertheilt ist, mit Asparagin, bis ersteres zum weissen Pulver geworden, so hält dasselbe 62,75 Proc. Quecksilberoxyd, also etwa 2 At. auf 1 At. Asparagin. Dessaignes.

Chlorquecksilber mit Asparagin. — Aus der Lösung von 1 At. Asparagin und 4 At. Chlorquecksilber scheiden sich beim Erkalten feine Säulen. Dessaignes.

			Dessaignes.
$C^8N^2H^8O^6$	132	19,61	
4 Hg	400	59,36	59,10
4 Cl	142	21,03	21,62
$C^8N^2H^8O^6,4HgCl$	674	100,00	

Asparagin vereinigt sich mit Tartersäure. Pasteur. S. unten.

* Malamid (V, 366).

$C^8N^2H^8O^6 = C^8Ad^2H^4O^4,O^2$.

Pasteur. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 457; *Lieb. Kopp* 1853, 411.

Man sättigt Aepfelvinester mit Ammoniak, lässt die am anderen Tage entstandenen Krystalle von Malaminvinester abtropfen,

wäscht sie mit Aether und behandelt ihre weingeistige Lösung nochmals mit Ammoniak, wo nach einigen Tagen runde Warzen von Malamid erscheinen. — Oder man sättigt weingeistigen Aepfelvinester mit Ammoniak.

Die durch Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle sind grade rectanguläre Säulen, an den Enden durch zwei Paar Zuschärfungsflächen begrenzt, von denen die Flächen des oberen unter $92^{0}50$ zusammenstossen. — Linksdrehend, $[a]j = 47^{0}50$.

Vereinigt sich mit Tartramid und Antitartramid.

Anhang zum Sauerstoffkern $C^8H^6O^4$; *Biglycolverbindungen.*

* Biglycolsäure (V, 366).

$C^8H^6O^{10} = C^8H^6O^4,O^6$.

Heintz. *Pogg.* 109, 470; 115, 280 und 452; *J. pr. Chem.* 85, 267; *Lieb. Kopp* 1861, 440. — *Ann. Pharm.* 128, 129; *Lieb. Kopp* 1863, 363. — *Ann. Pharm.* 130, 257; *Par. Soc. Bull* (2) 3, 195; *Lieb. Kopp* 1864, 361.
Wurtz. *Compt. rend.* 51, 162; *Ann. Pharm.* 117, 136; Ausführl. *Par. Soc. Bull.* 1860, 194; *Lieb. Kopp* 1860, 444. — *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 342; *Lieb. Kopp* 1863, 362.

Bildung. 1. Bei der Oxydation von Biäthylenalkohol (*Suppl.* 280) mit Hülfe von Platinschwarz oder Salpetersäure. In gleicher Weise neben Biglycoläthylensäure aus Triäthylenalkohol. Wurtz. — 2. Neben Glycolsäure (*Suppl.* 397) beim Zerlegen von Monochloressigsäure mit Alkalien und reichlicher mit Kalk. Heintz. Auch beim Erhitzen von Glycolsäure auf 200 bis 240°, und beim Erhitzen von Monochloressigvinester mit glycolsaurem Natron und etwas Weingeist werden kleine Mengen Biglycolsäure gebildet. Heintz.

Darstellung. 1. Man erwärmt Biäthylenalkohol mit seinem dreifachen Maass Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., verdunstet, nachdem die heftig eintretende Entwicklung rother Dämpfe vorüber, im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand, falls er nicht schon krystallisch, nochmals mit Salpetersäure und verdunstet wieder. Durch Neutralisiren des Rückstandes mit Kalkmilch wird das Kalksalz, aus diesem durch Fällen der kochenden wässrigen Lösung mit Silbersalpeter das Silbersalz erhalten, welches unter Wasser mit Hydrothion zerlegt die Säure liefert. Wurtz. — 2. Man übersättigt wässrige Monochloressigsäure mit Kalkmilch, kocht bis die Mischung sauer geworden, setzt wieder Kalk zu, kocht und so fort, so lange die alkalische Reaction noch verschwindet. Die durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Kalk befreite und kochend filtrirte Flüssigkeit setzt Krystalle von biglycolsaurem Kalk ab. Indem man das Filtrat verdunstet und den Rückstand mit Weingeist auszieht, bleibt ein Gemenge von glycolsaurem mit biglycolsaurem Kalk, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu trennen. Man verwandelt das Kalksalz in Bleisalz, zerlegt dieses unter Wasser mit Hydrothion und gewinnt die Säure durch Einengen der wässrigen Lösung. Heintz. Später (*Ann. Pharm.* 144, 91) setzt Heintz dem Gemenge von Monochloressigsäure und Kalk auf 1 Th. der Säure 3 Th. Chlorcalcium zu, da hierdurch die Ausbeute an Biglycolsäure vergrössert werde und trennt den biglycolsauren Kalk mit Hülfe von Weingeist vom Chlorcalcium.

Eigenschaften. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle (s. unten) gehen durch Erhitzen auf 100° oder im Vacuum unter Verlust von Krystallwasser in wasserfreie Säure über, welche bei 148° schmilzt und krystallisch erstarrt.

	Bei 100°.		Heintz. Mittel.	Wurtz.
8 C	48	35,82	35,75	35,68
6 H	6	4,48	4,61	4,58
10 O	80	59,70	59,64	59,74
$C^8H^6O^{10}$	134	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Aepfelsäure, Isomalsäure u. a. S. — Biglycolsäure hält den Kohlenwasserstoff C^2H^2 zwei Mal, verbunden durch Sauerstoff; ferner 2 Kohlensäure- und Wasserreste, C^2O^2,O^2H, was durch die Formel $HO^2,O^2C^2,H^2C^2—O^2—C^2H^2,C^2O^2,O^2H$ ausgedrückt wird.

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen* auf 270° theilweis zersetzt unter Bildung von Kohlensäure, brennbaren Gasen, Glycolsäure und Bioxymethylen (*Suppl.* 31), die meiste Säure geht unter Rückbleiben von Kohle unverändert über. Heintz. — 2. *Wasser* wirkt bei 140° nicht zersetzend. Heintz. — 3. Erhitzt man biglycolsauren Kalk mit 6 bis 8 Th. *Vitriolöl* auf 175° oder bis zum Auftreten flüssiger Destillationsproducte, so wird Bioxymethylen als festes weisses Sublimat erhalten, auch schwärzt sich das Vitriolöl, entwickelt schweflige Säure und Kohlenoxydgas. Heintz (*Ann. Pharm.* 138, 40). — 4. Bildet beim Erhitzen mit überschüssiger conc. *Hydriodsäure* auf 120 bis 140° Essigsäure, Wurtz, bei weniger Hydriod entsteht auch Glycolsäure. Heintz. — 5. Rauchende *Salzsäure* bildet bei 120 bis 140° Glycolsäure, vielleicht auch etwas Essigsäure. Heintz. — 6. Zerfällt beim Erhitzen mit *Kalihydrat* in Oxalsäure und Essigsäure. Wurtz.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — *Zweifach-gewässerte Biglycolsäure.* — Grosse wasserhelle, anscheinend grade rhombische Säulen von saurem Geschmack und saurer Reaction. Optisch inactiv. — Verwittert an der Luft.

	Krystalle.		Heintz.	Wurtz.
$C^8H^6O^{10}$	134	88,16		
2HO	18	11,84	11,78	13,2
$C^8H^6O^{10} + 2Aq$	152	100,00		

Die krystallisirte Säure löst sich in etwa $1^1/_2$ Th. Wasser von 15°. Die Lösung schimmelt beim Aufbewahren. Wurtz.

Die Säure ist *zweibasisch*, bildet einfach- und halbsaure Salze. Die wässrige Säure fällt Kalkwasser nicht, Baryt- und Strontianwasser allmählich krystallisch, sie fällt salzsauren Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaures Silberoxyd erst auf Zusatz von Ammoniak. Ihr einfach-saures Ammoniaksalz fällt die meisten Metallsalze krystallisch. Heintz.

Biglycolsaures Ammoniak. — *Einfach.* — Bleibt beim Verdunsten der ammoniakalischen Säure im Wasserbade, Heintz, oder beim Erhitzen auf 120°. Wurtz. — Grosse prismatische Krystalle

Löst sich in 29 bis 32,4 Th. Wasser von 16°, reichlicher in heissem, nicht in Weingeist. — Schmilzt beim Erhitzen, lässt schwach ammoniakalisches Wasser und Biglycolimid übergehen. Heintz. Wurtz.

			Heintz. Mittel.	Wurtz.
8 C	48	31,79	32,12	31,63
N	14	9,27	9,23	
9 H	9	5,96	6,00	6,06
10 O	80	52,98	52,65	
$C^8H^5(NH^4)O^{10}$	151	100,00	100,00	

Biglycolsaures Kali. — a. *Halb.* — Bleibt beim Verdunsten als Syrup, welcher neben Vitriolöl zu Nadeln erstarrt. Zerfliesslich. Löst sich nicht in kochendem absoluten Weingeist, krystallisirt aus der Lösung in kochendem wässrigen Weingeist beim Erkalten. Heintz.

b. *Einfach.* — Aus dem wässrigen halbsauren Salz fällt wässrige Biglycolsäure das einfachsaure Salz als krystallischen Niederschlag. Wurtz. — Kleine glänzende oder trübe rhombische Säulen, stets mit einander verwachsen. — Löst sich schwer in Wasser, nicht in absolutem Weingeist. Heintz.

	Krystalle.		Wurtz. Mittel.	Heintz.
8 C	48	27,88	28,17	27,83
5 H	5	2,91	3,14	2,96
K	39,1	22,74	22,47	22,48
10 O	80	46,47	46,22	46,73
$C^8H^5KO^{10}$	172,1	100,00	100,00	100,00

Biglycolsaures Natron. — Das *halbsaure* Salz ist ein Syrup, welcher neben Vitriolöl fest wird, sich nicht in kochendem absoluten Weingeist löst und aus verdünntem in mikroskopischen Nadeln scheidet. Heintz.

Einfach. — Kleine rechtwinklige Tafeln, etwas leichter als das Kalisalz in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Heintz.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	30,73	30,53
5 H	5	3,20	3,19
Na	23	14,84	14,66
10 O	80	51,23	51,62
$C^8H^5NaO^{10}$	156	100,00	100,00

Biglycolsaures Kali-Natron. — Kleine flache perlglänzende Krystalle, welche unter 100° schmelzen und 4 At. Wasser halten. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Heintz.

	Getrocknet.		Heintz. Mittel.
$C^8H^4O^{10}$	132	59,69	
K	39,1	24,26	24,04
Na	23	16,05	16,12
$C^8H^4NaKO^{10}$	194,1	100,00	

Biglycolsaurer Baryt. — $C^8H^4Ba^2O^{10}$ + 2Aq. Man fällt das wässrige Ammoniaksalz mit salzsaurem Baryt und reinigt den Niederschlag, welcher durch Auswaschen nicht salzsäurefrei zu erhalten ist, durch Umkrystallisiren. — Mikroskopische flache Säulen, sehr schwer löslich in Wasser. Verliert bei 200° kaum an Gewicht, bei 240° entweichen 6,37 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn.= 6,27 Proc. HO). Heintz.

	Bei 240°.		Heintz. Mittel.
$C^8H^4O^8$	116	43,12	
2 BaO	153	56,88	56,78
$C^8H^4Ba^2O^{10}$	269	100,00	

Biglycolsaurer Strontian. — Wird durch doppelte Zersetzung oder durch Neutralisiren der Säure als körnig krystallischer Niederschlag erhalten, welcher bei 240° 8,24 Proc. Wasser (2 At. = 7,67 Proc. HO) verliert. Heintz.

			Heintz.
8 C	48	20,22	20,26
6 H	6	2,53	2,82
2 Sr	87,6	36,80	36,90
12 O	96	40,45	40,02
$C^8H^4Sr^2O^{10}$ + 2Aq	237,6	100,00	100,00

Biglycolsaurer Kalk. — *Halb.* — Lange glänzende Nadeln, kaum in kaltem und schwierig in kochendem Wasser löslich. Hält 38,8 Proc. Krystallwasser, welche zum Theil erst bei 180° entweichen. (12 At. = 38,57 Proc. HO). Wurtz. Beim Verdunsten in der Wärme krystallisirt ein wasserärmeres Salz, welches bei 190° 26,74 Proc. Wasser verliert (6 At. = 24 Proc. HO). Heintz. Mohs (*Jenaer Zeitschr.* 3, 15; *Krit. Zeitschr.* 9, 495) beobachtete Krystalle mit 2, 8 und 10 At. Wasser.

	Bei 160 bis 180°.		Wurtz. Mittel.	Heintz.
8 C	48	27,91	27,64	
4 H	4	2,32	2,69	
2 Ca	40	23,25	22,90	23,48
10 O	80	46,52	46,77	
$C^8H^4Ca^2O^{10}$	172	100,00	100,00	

Biglycolsaure Magnesia. — *Halb.* — Aus der wässrigen Säure und Magnesiahydrat. Bleibt beim Verdunsten als amorphe Masse, deren Lösung in kochendem Wasser mikroskopische Krystalle absetzt. Verliert sein Krystallwasser erst bei 200° völlig und zersetzt sich erst über 240°. — Löst sich schwierig in Wasser. Heintz.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	22,86	22,77
4 H	4	1,90	1,84
2 Mg	24	11,43	11,67
10 O	80	38,10	38,68
6 HO	54	25,71	25,04
$C^8H^4Mg^2O^{10}$ + 6Aq	210	100,00	100,00

Biglycolsaures Zinkoxyd. — Aus halbsaurem biglycolsauren Alkali fällt Zinkvitriol weissen Niederschlag, welcher sich unter der Flüssigkeit in grosse trübe Krystalle verwandelt. — Das verdünnte Gemisch beider Salze im Wasserbade eingeengt, scheidet blättrig krystallischen Niederschlag des wasserfreien Salzes ab, bei freiwilligem Verdunsten werden kleine durchsichtige schiefe rhombische Säulen erhalten, welche 21,35 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 21,51 Proc. HO) halten. Heintz.

	Blättriger Niederschlag.		Heintz.
8 C	48	24,36	24,39
4 H	4	2,03	2,17
2 Zn	65,2	33,01	33,14
10 O	80	40,60	40,30
$C^8H^4Zn^2O^{10}$	197,2	100,00	100,00

Biglycolsaures Bleioxyd. — Aus den halbsauren Alkalisalzen fällt Bleizucker weissen Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, leicht löslich in Salpetersäure und Salzsäure. — Bleiessig wird durch einfach-biglycolsaures Ammoniak auch beim Kochen nicht gefällt. Heintz.

	Krystallischer Niederschlag.		Heintz.
8 C	48	14,16	14,16
4 H	4	1,18	1,42
2 Pb	207	61,06	61,05
10 O	80	23,60	23,37
$C^8H^4Pb^2O^{10}$	339	100,00	100,00

Biglycolsaures Kupferoxyd. — Blauer wenig krystallischer Niederschlag, welcher sich sehr wenig in Wasser, nicht in Weingeist löst. Verliert bei 160 bis 180° 3,13 Proc. Wasser (2 At. = 4,41 Proc. HO). Heintz.

	Bei 180°.		Heintz.
8 C	48	24,58	24,08
4 H	4	2,05	2,31
2 Cu	63,4	32,41	32,21
10 O	80	40,96	41,40
$C^8H^4Cu^2O^{10}$	195,4	100,00	100,00

Biglycolsaures Silberoxyd. — Aus der kochenden Lösung des Kalksalzes durch Silbersalpeter zu fällen. — Weisser körniger Niederschlag. Wurtz. Krystallisirt aus der Lösung in überschüssigem Ammoniakwasser oder in kochendem Wasser in weissen feinen sechsseitigen Tafeln. Heintz.

			Wurtz. Mittel.
8 C	48	13,79	13,81
4 H	4	1,14	1,20
2 Ag	216	62,09	61,94
10 O	80	22,98	23,05
$C^8H^4Ag^2O^{10}$	348	100,00	100,00

Die Säure löst sich in *Weingeist*, schwieriger in *Aether*. Heintz.

* Biglycolvinester (V, 366).

$C^{16}H^{14}O^{10} = 2C^4H^5O,C^8H^4O^8$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 144, 95.

Bildet sich beim Erhitzen von biglycolsaurem Silberoxyd mit Iodvinafer auf 100° und wird mit Aether ausgezogen. Man trocknet mit Chlorcalcium, verjagt Aether und Iodvinafer und rectificirt. — Wird auch durch Erhitzen von Monochloressigvinester mit kohlensaurem Natron neben Glycolvinester gebildet.

Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und schwach süssem etwas brennendem Geschmack. Kocht gegen 240° unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser, löst sich in kochendem Wasser unter Bildung von Säure. Bildet mit weingeistigem Ammoniak Biglycolbiamid.

			Heintz. Mittel.
16 C	108	50,53	50,11
14 H	14	7,37	7,42
10 O	80	42,10	42,47
$2C^4H^5O,C^8H^4O^8$	202	100,00	100,00

* Biglycolaminsäure (V, 366).

$C^8NH^7O^8 = C^8AdH^5O^4,O^4$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 128, 129; *Lieb. Kopp* 1863, 363.

Bildung. Beim Einwirken von Baryt auf Biglycolimid oder von Wasser auf Biglycolbiamid.

Man fügt zu wässrigem Biglycolimid die äquivalente Menge warmen Barytwassers, sättigt mit Kohlensäure, filtrirt den aus kohlensaurem und biglycolsaurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, verdampft das Filtrat bei sehr mässiger Wärme zur Trockne, zerreibt und kocht den Rückstand mit Weingeist aus, welcher biglycolaminsauren Baryt zurücklässt, ein Gemenge von biglycolaminsaurem Ammoniak und Biglycolimid aufnimmt. Indem man die Lösung verdunstet, krystallisirt Biglycolimid und bleibt ein Syrup, welcher nach dem Vermischen mit Salzsäure Salmiak und die etwas schwerer als Salmiak in Wasser lösliche Biglycolaminsäure auskrystallisiren lässt. — Das Barytsalz wird durch Auflösen in Wasser, Ueberschichten mit Weingeist und Umkrystallisiren der entstehenden Krystalle gereinigt, und mit der zur Zersetzung nicht völlig ausreichenden Menge Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, worauf man die Biglycolaminsäure mit Weingeist auszieht.

Farblose durchsichtige luftbeständige rhombische Säulen von saurem Geschmack. Schmilzt bei 135° und erstarrt beim Erkalten zur fadenziehenden Masse, welche allmählich undurchsichtig und fest wird.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	36,09	36,09
N	14	10,53	10,99
7 H	7	5,26	5,38
8 O	64	48,12	47,54
$C^8NH^7O^8$	133	100,00	100,00

Biglycolsäure, in welcher einer der Wasserreste (O^2H) durch einen Ammoniakrest ersetzt ist.

Die Säure zersetzt sich beim Kochen mit Kalkmilch in biglycolsaures Salz und Ammoniak. — Ihre weingeistige Lösung fällt Chlorplatin nicht.

Das *Ammoniaksalz* bildet grosse Krystalle. — Das *Barytsalz* bildet schiefe rhombische Säulen, welche sich langsam, aber reichlich in Wasser, nicht in Weingeist und Aether lösen. Es verliert bei 130° kaum an Gewicht und bräunt sich bei 140°.

	Bei 120 bis 130°.		Heintz. Mittel.
8 C	48	22,91	22,74
N	14	6,68	6,60
7 H	7	3,34	3,49
Ba	68,5	32,70	32,85
9 O	72	34,37	34,32
$C^8NH^6BaO^8 + Aq$	209,5	100,00	100,00

Aus der Mischung von biglycolaminsaurem Baryt und *Silbersalpeter* fällt Ammoniak weisses krystallisches Salz.

Die Säure löst sich in *Weingeist*, kaum in *Aether*.

* Biglycolbiamid (V, 366).

$C^8N^2H^8O^6 = C^8Ad^2H^4O^6$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 144, 103.

Bildet sich beim Hinstellen von Biglycolvinester mit weingeistigem Ammoniak und wird durch Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt. Man wendet den nicht destillirten Ester an, da durch Destillation Producte erzeugt werden, welche sich mit Ammoniakwasser dunkel färben.

Harte zerreibliche rhombische Säulen, luftbeständig, von schwachem Geschmack. Schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten krystallisch.

			Heintz.
	48	36,36	36,20
2 N	28	21,22	21,12
8 H	8	6,06	6,12
6 O	48	36,36	36,56
$C^8N^2H^8O^6$	132	100,00	100,00

Isomer mit Asparagin.

Entwickelt beim *Erhitzen* über den Schmelzpunkt hinaus Ammoniak und liefert ein Sublimat von Biglycolimid. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Biglycolaminsäure. — Wird durch *Alkalien* in Ammoniak und biglycolsaures Salz zersetzt.

Löst sich in kaltem, reichlicher in kochendem *Wasser*. — Die anfangs erfolgende Lösung in *Salzsäure* gesteht bald durch Ausscheidung von salzsaurem Biglycolbiamid, welche Verbindung bei 100° oder im Vacuum alle Salzsäure verliert. — Löst sich sehr wenig in kaltem, reichlicher in kochendem *Weingeist*.

* Biglycolimid (V, 366).

$C^8NH^5O^6 = C^8H^4O^6,NH.$

Heintz. *Pogg.* 116, 632. — *Ann. Pharm.* 128, 129; *Lieb. Kopp* 1863, 363. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 349.

Einfach-biglycolsaures Ammoniak in einer Retorte der Destillation unterworfen, lässt anfangs schwach ammoniakalisches Wasser, dann krystallisch erstarrendes Biglycolimid übergehen, welches man aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Bildet sich auch bei der trocknen Destillation von Biglycolbiamid.

Farblose seidenglänzende lange Nadeln, oder bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung kurze Säulen. Heintz. Schmilzt bei 142°. Wurtz. Erstarrt nach dem Schmelzen krystallisch. Verdampft schon bei 100° und sublimirt in feinen Nadeln. Reagirt schwach sauer.

	Geschmolzen.		Heintz. Mittel.	Wurtz.
8 C	48	41,74	41,57	42,02
N	14	12,17	11,95	12,16
5 H	5	4,35	4,38	4,85
6 O	48	41,74	42,10	40,97
$C^8NH^5O^6$	115	100,00	100,00	100,00

Biglycolsäure, deren beide Wasserreste durch den Ammoniakrest NH ersetzt sind.

Löst sich bei 14° in etwa 57 Th. kaltem, Wurtz, und leicht in kochendem *Wasser*. — Krystallisirt unverändert und salzsäurefrei aus heisser wässriger *Salzsäure*. Die weingeistige oder die salzsaure Lösung werden durch *Chlorplatin* nicht gefällt, aber kalte conc. *Kalilauge* oder kochende *Kalkmilch* entwickeln sogleich Ammoniak unter Bildung von biglycolsaurem Salz. Nicht überschüssiges *Barytwasser* erzeugt Biglycolaminsäure. Heintz.

Biglycolimid-Silberoxyd. — Aus der Mischung von wässrigem Biglycolimid und salpetersaurem Silberoxyd fällt Ammoniakwasser weissen krystallischen Niederschlag, welcher aus der Lösung in über-

schüssigem kochenden Ammoniakwasser beim Verdunsten unverändert krystallisirt. Heintz.

Krystalle bei 100°.			Heintz.
$C^8NH^4O^6$	114	51,35	
Ag	108	48,65	48,52
$C^8NH^4AgO^6$	222	100,00	

Biglycolimid löst sich in *Weingeist* und *Aether*. Heintz.

* Thiobiglycolsäure (V, 366).

$C^8H^6S^2O^8 = C^8H^6S^2O^2,O^6$.

Diese Säure ist *Suppl.* 329 als Sulfacetsäure beschrieben.

Bildung. 1. Wird Monochloressigvinester mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium zerlegt, so fällt Wasser aus dem Producte ein Gemenge von Sulfoglycolvinester (*Suppl.* 402) und Thiobiglycolvinester. Indem man in Weingeist löst und mit weingeistigem Chlorquecksilber vermischt, wird der Sulfoglycolvinester als Chlorquecksilberverbindung = $C^4H^5O,C^4H^2(Hg^2Cl)S^2O^3$ ausgeschieden, während Wasser aus dem Filtrat den Thiobiglycolvinester als gelbes Oel fällt. Durch Zerlegen des Esters mit weingeistigem Kali, Umwandeln des Kalisalzes in Bleisalz und Zerlegen des Bleisalzes mit Hydrothion wird die Säure erhalten. Wislicenus. — 2. In gleicher Weise (und genauer den Vorgang bei obiger Bildungsweise erläuternd) entsteht Thiobiglycolvinester beim Einwirken von Monochloressigvinester auf Kaliumsulfoglycolvinester. Wislicenus. $Cl,C^2H^2,C^2O^2,O^2C^4H^5 + KS^2,C^2H^2,C^2O^2,O^2C^4H^5 = KCl + S^2,2(C^2H^2,C^2O^2,O^2C^4H^5)$.

Die durch Zerlegen des Vinesters dargestellte Säure bildet Blätter von 126° Schmelzpunkt und stark saurer Reaction. Wislicenus. Sie ist als Biglycolsäure zu betrachten, deren beide Kohlenwasserstoffe statt durch O^2 durch S^2 zusammengehalten sind.

Die Säure wird bei 180° nicht durch *Salzsäure* angegriffen, durch überschüssige *Hydriodsäure* bei 125° zu Essigsäure reducirt. Sie wird durch *Bleioxyd* oder *Silberoxyd*, durch Blei-, Silber- oder *Kupferoxydsalze* erst bei 140° angegriffen und dann völlig zerstört. Schulze.

Das *saure Ammoniaksalz* krystallisirt in säulenartig verzerrten Octaëdern. Es wird durch Erhitzen in Thiobiglycolaminsäure und in Thiobiglycolimid verwandelt. Schulze. — Das *Kalisalz*, $C^8H^4K^2S^2O^8 + 2Aq$, schiesst aus starkem Weingeist in langen Nadeln an. Wislicenus (*Krit. Zeitschr.* 8, 621).

Das wasserfreie *Barytsalz* verwandelt sich beim Liegen in der Mutterlauge in durchsichtige Säulen, welche das 10-fach-gewässerte Salz sind = $C^8H^4Ba^2S^2O^8 + 10Aq$. Sie sind luftbeständig, verwittern

neben Vitriolöl und werden in kochendem Wasser zu undurchsichtigem weissen wasserfreien Salz. SCHULZE.

Das *Kupferoxydsalz* wird durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriol in einfach-gewässerten blauweissen Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen in der Lösung blau und wasserfrei werden. SCHULZE (*Jenaer Zeitschr.* 2, 466; *Krit. Zeitschr.* 9, 181).

Der *Thiobiglycolvinester* wird nach WISLICENUS' Weise als gelbes stinkendes Oel von 267 bis 268° corr. Siedpunkt erhalten und ist $2C^4H^5O,C^8H^4S^2O^6$. Einen Vinester anderer Zusammensetzung erhielten HEINTZ u. LOSSEN (*Ann. Pharm.* 136, 244) aus Monochloressigvinester und weingeistigem Hydrothion-Schwefelnatrium als bei etwa 260° siedendes Oel. Es gelingt nicht, aus diesem Vinester Biglycolsäure zu erzeugen, weder durch Bleisalze, arsenige Säure, noch durch Natronhydrat. HEINTZ (*Ann. Pharm.* 140, 226).

		Vinester.		Lossen.
12	C	72	40,44	40,53
10	H	10	5,62	5,84
2	S	32	17,98	17,40
8	O	64	35,96	36,23
$C^4H^5O,HO,C^8H^4S^2O^6$		178	100,00	100,00

* Thiobiglycolaminsäure (V, 366).

$C^8NH^7S^2O^6 = C^8AdH^5S^2O^2,O^4$.

E. SCHULZE. *Jenaer Zeitschr.* 2, 466; *Krit. Zeitschr.* 9, 181; *Lieb. Kopp* 1865, 345.

1. Erhitzt man einfach-thiobiglycolsaures Ammoniak auf 145° mehrere Tage oder so lange noch Wasser fortgeht, so liefert der braune Rückstand nach dem Auflösen in Wasser neben wenig braunen Krystallen von Thiobiglycolimid farblose Krystalle von Thiobiglycolaminsäure. — 2. Dieselbe Säure wird als Barytsalz durch Zerlegen von Thiobiglycolimid mit kaltem conc. Barytwasser erhalten.

Farblose glänzende Säulen, welche sauer reagiren, bei 125° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Thiobiglycolimid übergehen. — Wird durch Kochen mit Barytwasser zersetzt.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem *Wasser*.

Barytsalz. — $C^8NH^6BaS^2O^6 + Aq$. Man fügt zu Thiobiglycolimid unter Umschütteln warmes conc. Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, engt ein und überschichtet mit Weingeist, wo sich die anfangs entstehende Trübung in Halbkugeln verwandelt, welche aus Wasser in weissen seidenglänzenden Nadeln anschiessen. Löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus der conc. Lösung durch Weingeist als Syrup gefällt.

Kalksalz. — $C^8NH^6CaS^2O^6$ + Aq. Krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kleinen concentrisch vereinigten Nadeln.

Das wässrige Barytsalz wird durch *Bleizucker* und durch *essigsaures Kupferoxyd* nicht gefällt.

Silbersalz. — $C^8NH^6AgS^2O^6$. Die wässrige Säure fällt Silbersalpeter nicht, aber aus dem Gemisch von thiobiglycolaminsaurem Baryt und Silbersalpeter scheiden sich glänzende Säulen und Nadelbüschel, welche sich am Lichte schwärzen und bei 120° verkohlen.

* Thiobiglycolimid (V, 366).

$C^8NH^5S^2O^4 = C^8H^4S^2O^4,NH.$

E. Schulze. *Jenaer Zeitschr.* 2, 466; *Krit. Zeitschr.* 9, 181; *Lieb. Kopp* 1865, 345.

Bildet sich beim Erhitzen von einfach-thiobiglycolsaurem Ammoniak auf 190°, wobei Wasser und Ammoniak fortgehen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zur braunen Krystallmasse, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle entfärbt.

Dünne Nadeln, Blättchen oder schief abgeschnittene Säulen. Schmilzt bei 128°, sublimirt schon bei 100° unzersetzt. Neutral.

Wird durch kaltes *Barytwasser* unter Bildung von Thiobiglycolaminsäure, durch kochendes unter Ammoniakentwicklung zu Thiobiglycolsäure zerlegt. — Löst sich sehr schwierig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*. — Aus der wässrigen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung fällt Silbersalpeter weisse Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend; sie sind *Silber-Thiobiglycolimid* = $C^8NH^4AgS^2O^4$.

* Biglycolamidsäure (V, 366).

$C^8NH^7O^8 = C^8NH^7O^2,O^6.$

Heintz. *Ann. Pharm.* 122, 267; 124, 297, *Krit. Zeitschr.* 1862, 228; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 97; *Lieb. Kopp* 1862, 285. — *Ann. Pharm.* 136, 213; *Krit. Zeitschr.* 1866, 4; *Lieb. Kopp* 1865, 348.

Bildung. Neben Leimsüss, Triglycolamidsäure und Glycolsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit wässrigem Ammoniak.

Darstellung. Man übersättigt wässrige Monochloressigsäure mit Ammoniak und kocht unter Ersatz des entweichenden Ammoniaks, bis alle Monochloressigsäure verschwunden; was man daran erkennt, dass eine Probe der Flüssigkeit mit Silberlösung ausgefällt und vom überschüssigen Silber befreit, nach weiterem Kochen mit Ammoniak nicht wieder durch Silberlösung gefällt werden darf. Man lässt den meisten Salmiak auskrystallisiren, verjagt durch Kochen mit Bleioxydhydrat und Wasser alles Ammoniak und zieht die gebildeten unlöslichen Producte wiederholt mit heissem Wasser aus, wobei Glycocoll und bei genügendem Waschen Biglycolamidsäure in Lösung gehen, Salzsäure, Glycolsäure und Triglycolamidsäure als unlösliche Bleisalze zurückbleiben.

a. Die wässrige Lösung wird nach Entfernung des Bleis durch Hydrothion mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Es bleibt biglycolamidsaures Zinkoxyd, aus welchem man durch Hydrothion die Säure scheidet.

b. Die unlöslichen Bleisalze zerlegt man mit kochender verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die freie Schwefelsäure durch nicht überschüssigen Baryt, und kocht den Niederschlag mit Wasser aus, so lange noch Triglycolamidsäure auskrystallisirt. Sie ist durch Umkrystallisiren aus hydrothionhaltigem Wasser zu reinigen. Heintz.

Eigenschaften. Luftbeständige farb- und geruchlose grosse rhombische Säulen mit Winkeln von 129°. Verändert sich nicht bei 160°. Schmeckt und reagirt sauer.

			Heintz. Mittel.
8 C	48	36,09	36,06
N	14	10,53	10,35
7 H	7	5,26	5,28
8 O	64	48,12	48,11
$C^8NH^7O^8$	133	100,00	100,00

Biglycolsäure, deren beide Kohlenwasserstoffe durch den Ammoniakrest NH statt durch Sauerstoff zusammengehalten werden. Also $HO^2,O^2C^2,H^2C^2—NH—C^2H^2,C^2O^2,O^2H$.

Die Säure beginnt gegen 200° sich zu bräunen, schmilzt bei stärkerer *Hitze* unter Zersetzung und verkohlt mit thierischem Geruch. Bei der *trocknen Destillation* wird alkalisches Destillat erhalten, welches nicht krystallisch gesteht. — Löst sich in *Vitriolöl* erst beim Erwärmen ohne Gasentwicklung. — Die Lösung in *Salpetersäure* von 1,32 spec. Gew. bildet beim Einleiten von *salpetriger Säure* Nitrosobiglycolamidsäure, in der Wärme wird unter Gasentwicklung auch Oxalsäure erzeugt. Heintz (*Ann. Pharm.* 138, 300).

Löst sich in 41 Th. *Wasser* von 5°, leicht in kochendem.

Biglycolamidsäure vereinigt sich mit *Säuren* zu leicht zersetzbaren Verbindungen.

Schwefelsaure Biglycolamidsäure. $C^8NH^7O^8,HO,SO^3$. Verdunstet man Biglycolamidsäure mit 2 Aeq. Schwefelsäure im Wasserbade zum Syrup, so erscheinen nach einigem Stehen feine Nadeln, deren Lösung in nicht zu viel heissem Weingeist Krystalle absetzt. Sie halten nach dem Trocknen bei 100° 21,78 Proc. Schwefelsäure (Rechn. = 21,98 Proc. SO^3), verlieren bei höherer Temperatur langsam an Gewicht und geben an Wasser oder viel heissem Weingeist Schwefelsäure ab.

Salzsaure Biglycolamidsäure. — Scheidet sich aus der Lösung von Biglycolamidsäure in verdünnter Salzsäure beim Einengen und krystallisirt aus conc. wässriger Lösung in sehr dünnen rechtwinkligen Tafeln. Löst sich in Weingeist weniger als in Wasser, durch Aether als Krystallpulver fällbar.

			Heintz.
$C^8H^8O^8$	120	70,79	
N	14	8,26	8,68
Cl	35,5	20,95	20,57
$C^8NH^7O^8,HCl$	169,5	100,00	

Salpetersaure Biglycolamidsäure. $C^8NH^7O^8,HO,NO^5$. Bleibt beim Verdunsten der Lösung von Biglycolamidsäure in verdünnter Salpetersäure neben Vitriolöl als hygroskopische farblose Krystallmasse mit 14,27 Proc. Stickstoff (Rechn. = 14,29 Proc. N), sehr leicht in Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung entweicht im Wasserbade alle Salpetersäure, auch fällt Aetherweingeist salpetersäurefreie Biglycolamidsäure.

Aus weingeistiger mit *Chlorplatin* versetzter salzsaurer Biglycolamidsäure fällt Aether orangegelben Syrup.

Biglycolamidsäure ist *zweibasisch*, bildet einfach- und halbsaure Salze.

Biglycolamidsaures Ammoniak. — Einfach. — Verdunstet man mit wässrigem Ammoniak übersättigte Biglycolamidsäure im Wasserbade und löst den Rückstand in Wasser, so erscheinen bei freiwilligem Verdunsten grosse Tafeln. Es sind rhombische Säulen mit Winkeln von 95° 42′ und grader Endfläche. Schmeckt salzig, reagirt sauer. Löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether.

	Bei 110°.		Heintz.
$C^8NH^6O^8$	132	88,00	
NH^4	18	12,00	11,67
$C^8NH^6(NH^4)O^8$	150	100,00	

Barytsalze. — a. *Halb.* — Das wässrige einfach-saure Salz nach Zusatz von seinem Gehalt an Baryt im Vacuum verdunstet, lässt ein durchsichtiges Extract, welches sich leicht in Wasser löst.

b. *Einfach.* — Mit Barytwasser übersättigte und darauf mit Kohlensäure behandelte Biglycolamidsäure lässt beim Verdunsten durchsichtiges Gummi, aus dessen wässriger Lösung Weingeist das einfach-saure Salz als fest werdenden Syrup scheidet, welcher durch Gehalt an halbsaurem Salz alkalisch reagirt. — Amorph. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether.

	130°.		Heintz.
8 C	48	23,94	23,36
N	14	6,98	
6 H	6	2,99	3,03
Ba	68,5	34,16	35,06
8 O	64	31,92	
$C^8NH^6BaO^8$	200,5	100,00	

Zinkoxydsalz. — Halb. — Man kocht wässrige Biglycolamidsäure mit frisch gefälltem basisch-kohlensauren Zinkoxyd, nimmt

das überschüssige kohlensaure Zinkoxyd mit nicht zu viel Essigsäure fort, löst das zurückgebliebene Salz durch Kochen mit sehr viel Wasser und engt das Filtrat ein. — Farblose kleine quadratische Tafeln von schwach saurer Reaction, nicht in Weingeist und Aether und sehr wenig in kochendem Wasser löslich.

	Bei 100 bis 110°.		Heintz.
8 C	48	24,48	24,60
N	14	7,14	
5 H	5	2,55	2,75
2 Zn	65,2	33,18	33,23
8 O	64	32,65	
$C^8NH^5Zn^2O^8$	196,2	100,00	

Aus der schwach ammoniakalischen Säure fällt *Bleizucker* nach längerem Stehen mikroskopische Nadeln, *Bleiessig* fällt die Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen.

Kupferoxydsalz. — Halbsaures. — Aus dem noch alkalisch reagirenden einfach-sauren Barytsalz und Kupfervitriol. Man filtrirt kochend, engt ein, vermischt mit Weingeist und erwärmt, bis sich der ausgeschiedene Syrup wieder gelöst hat, wo sich das Salz als blaues Krystallpulver abscheidet. — Kleine blaue rechtwinklige Tafeln. Löst sich schwierig in kaltem und kochendem Wasser. — Verliert bei 140 bis 150° 4 At. Wasser.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	20,84	20,84
N	14	6,08	
5 H	5	2,17	2,18
2 Cu	63,7	27,49	27,38
8 O	64	27,79	
4 HO	36	15,63	15,72
$C^8NH^5Cu^2O^8 + 4Aq$	230,7	100,00	

Silberoxydsalz. — Halb. — Man fällt das Ammoniaksalz durch Silbersalpeter unter Zusatz von Ammoniak, so dass die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt. — Schweres sandiges Pulver, welches sich langsam am Lichte bräunt. Verpufft beim Erhitzen. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether.

	Bei 80°.		Heintz.
8 C	48	13,83	13,91
N	14	4,04	
5 H	5	1,44	1,67
2 Ag	216	62,25	62,01
8 O	64	18,44	
$C^8NH^5Ag^2O^8$	347	100,00	

Die Säure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Nitrosobiglycolamidsäure (V, 366).

$C^8N^2H^6O^{10} = C^8NH^5(NO^2)O^2,O^6$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 138, 300; *Chem. Centr.* 1866, 641.

Bildung. Beim Einwirken von salpetriger Säure auf Biglycolamidsäure. $2C^8NH^7O^8 + 2NO^3 = 2C^8N^2H^6O^{10} + 2HO$.

Darstellung. Man trägt in die Lösung von Biglycolamidsäure in Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. salpetrigsauren Kalk, so lange die Flüssigkeit sich noch bei einigem Stehen entfärbt und bis sie grün gefärbt bleibt, neutralisirt mit Kalkhydrat, verdunstet zur Trockne und entzieht dem Rückstande durch Weingeist den salpetersauren Kalk. Es bleibt nitrosobiglycolamidsaurer Kalk ungelöst, welchen man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Waschen der Krystalle mit verdünntem Weingeist reinigt, in Ammoniaksalz und darauf in Barytsalz umwandelt. Aus letzterem Salze wird die Säure durch die richtige Menge Schwefelsäure geschieden.

Eigenschaften. Blassgelbe kleine rechtwinklige oder sechsseitige Tafeln von saurem Geschmack und saurer Reaction. Schmilzt erst weit über 100° zur gelben Flüssigkeit, welche sich dann unter Blasenwerfen bräunt und zersetzt. — Die Säure zeigt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Reaction der Salpetersäure.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	29,63	29,60
2 N	28	17,29	
6 H	6	3,70	3,90
10 O	80	49,38	
$C^8NH^6(NO^2)O^8$	162	100,00	

Biglycolamidsäure, welche statt des Ammoniakrestes NH ein Atom Stickstoff und 1 At. Stickoxyd hält.

Löst sich leicht in *Wasser* und krystallisirt erst langsam aus der syrupdicken Lösung. — Die Säure ist *zweibasisch.* — Ihre mit *Ammoniak* neutralisirte Lösung wird beim Einengen sauer und lässt farblose dünne Blätter des einfach-sauren Ammoniaksalzes anschiessen.

Barytsalz. — Aus der wässrigen Lösung werden, je nachdem man bei der Hitze des Wasserbades oder bei 50 bis 60° verdunstet, 1-fach- oder 4-fach-gewässerte Krystalle erhalten. — a. Die *einfach-gewässerten* sind Krusten, bestehend aus mikroskopischen rhombischen Tafeln mit Abrundung der stumpfen Ecken, welche sich auch in kochendem Wasser nur langsam lösen und erst zwischen 180 und 190° 2,81 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 2,94 Proc. HO) verlieren. — b. Das *vierfach-gewässerte* Salz bildet grössere rhombische Säulen mit Winkeln von 49 bis 49½° und grader Endfläche; es verliert alles oder fast alles Wasser = 10,80 Proc. bei 125° (4 At. = 10,81 Proc. HO).

	Einfach-gewässert.		Heintz. Mittel.
8 C	48	15,68	15,67
2 N	28	9,13	9,13
4 H	4	1,31	1,35
2 Ba	137	44,77	44,70
10 O	80	26,15	26,10
HO	9	2,94	2,96
$C^8N^2H^4Ba^2O^{10} + Aq$	306	100,00	100,00

Kalksalz. — a. Durch Verdunsten des wässrigen Salzes im Wasserbade werden aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krusten erhalten, welche sich weniger in heissem als in kaltem Wasser lösen, bei 180° nicht an Gewicht verlieren und sich bei 200° bräunen. — b. Im Vacuum lässt die Lösung ein wasserreicheres Salz anschiessen, welches einen Theil des Wassers an der Luft, einen anderen bei 105 bis 160° verliert und dann wie a zusammengesetzt ist.

	Bei 100 bis 180°.		Heintz. Mittel.
8 C	48	22,02	21,90
2 N	28	12,85	12,89
6 H	6	2,75	2,81
2 Ca	40	18,35	18,63
12 O	96	44,03	43,77
$C^8N^2H^4Ca^2O^{10} + 2Aq$	218	100,00	100,00

Bleisalz. — Das wässrige Kalksalz fällt Bleizucker nicht, aber scheidet aus Bleiessig einen in kochendem Wasser löslichen Niederschlag, welcher beim Erkalten in Warzen anschiesst.

Das Kalksalz wird nicht durch salzsaures *Kupferoxyd* gefällt.

Silbersalz. — Scheidet sich aus der warmen verdünnten Mischung des wässrigen Kalksalzes mit Silbersalpeter beim Erkalten und lässt sich bei Abwesenheit von überschüssigem Silbersalz oder nach dem Auswaschen desselben aus heissem Wasser umkrystallisiren. — Kleine farblose schiefe rhombische Säulen, auch in heissem Wasser schwer löslich. — Verpufft beim Erhitzen.

	Krystalle.		Heintz.
8 C	48	12,76	12,72
2 N	28	7,45	
4 H	4	1,06	1,38
2 Ag	216	57,45	57,67
10 O	80	21,28	
$C^8N^2H^4Ag^2O^{10}$	376	100,00	

Die Säure löst sich in *Aether* und leicht in *Weingeist.*

* Triglycolamidsäure (V, 366).

$C^{12}NH^9O^{12} = C^{12}NH^9O^4,O^8$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 122, 257; 136, 213.

Bildung. Zugleich mit Biglycolamidsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit Ammoniakwasser.

Darstellung. S. *Suppl.* 911.

Eigenschaften. Kleine farb- und geruchlose Krystalle von schwach saurem Geschmack und saurer Reaction.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	37,70	37,87
N	14	7,33	7,30
9 H	9	4,71	4,83
12 O	96	50,26	50,00
$C^{12}NH^9O^{12}$	191	100,00	100,00

Hält wie Biglycolsäure den Kohlenwasserstoff C^2H^2 und den Kohlensäurewasserrest C^2O^2,O^2H, aber beide drei Mal, zusammengehalten durch 1 At. Stickstoff. Also $N,3(C^2H^2,C^2O^2,O^2H)$.

Die Krystalle werden bei 190° weiss, undurchsichtig, verknistern und zersetzen sich bei stärkerem *Erhitzen* mit thierischem Geruch. Sie liefern bei der *trocknen Destillation* ein krystallisch erstarrendes alkalisches Destillat. — Sie werden nicht durch *salpetrige Säure* zersetzt (*Ann. Pharm.* 138, 300), durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, durch warmes ohne Färbung gelöst, bei starkem Erhitzen entsteht heftig riechender Dampf und weisses Sublimat von Bioxymethylen.

Die Säure löst sich in 747 Th. *Wasser* von 5°, etwas reichlicher in kochendem Wasser. — Sie vereinigt sich nicht oder doch sehr schwierig mit *Säuren*. Die gepulverte Säure verschluckt kein *Salzsäuregas*, aber löst sich in wässriger conc. Salzsäure zum Syrup, aus welchem durch Erkalten, Verdunsten oder Verdünnen salzsäurefreie Triglycolamidsäure geschieden wird. — Ihre Lösung in möglichst wenig heisser *Schwefelsäure* scheidet beim Erkalten eine weisse Substanz ab, welche auf einem porösen Stein weisses Pulver lässt, wohl schwefelsaure Triglycolamidsäure. Es ist schon durch feuchte Luft zersetzbar.

Die Säure ist *dreibasisch*; ihre leicht löslichen Salze werden durch Salzsäure unter Ausscheidung der Säure zerlegt.

Triglycolamidsaures Ammoniak. — Halb. — Verdunstet man die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniakwasser zur Trockne, nimmt den sauren Rückstand in Wasser auf und überschichtet mit Weingeist, so erscheinen zolllange Nadeln, sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich. Schmeckt salzig, nicht sauer.

	Krystalle.		Heintz. Mittel.
$C^{12}NH^7O^{12}$	189	77,78	
2 NH^4	36	14,81	14,51
2 HO	18	7,41	7,37
$C^{12}NH^7(2NH^4)O^{12} + 2Aq$	243	100,00	

Barytsalz. — Halb. — Aus dem sauren Ammoniaksalz fällt essigsaurer Baryt krystallischen Niederschlag, dessen Lösung in kochendem Wasser lange dünne Säulen mit Winkeln von 73°30′ und 106°30′ abscheidet. — Verliert bei 125° 7,55 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. = 7,65 Proc. HO). — Andere Barytsalze werden bei Gegenwart von mehr Ammoniak erhalten.

		Getrocknet.		Heintz.
12	C	72	22,09	22,12
	N	14	4,29	
7	H	7	2,15	2,36
2	Ba	137	42,02	41,97
12	O	96	29,45	
	$C^{12}NH^7Ba^2O^{12}$	326	100,00	

Aus der schwach ammoniakalischen Säure fällt *salzsaurer Kalk* erst beim Kochen rechtwinklige mikroskopische Tafeln, welche durch Kochen mit Ammoniakwasser in kleine regulär sechsseitige Tafeln übergehen. — Aus demselben Ammoniaksalz fällt *Bleizucker* weissen krystallischen, *Bleiessig* klebrigen Niederschlag, *Kupfervitriol* langsam blaue mikroskopische Prismen, *salpetersaures Quecksilberoxydul* rasch grau werdenden Niederschlag.

Silbersalz. — Drittel. — Man macht das halbsaure Ammoniaksalz mit Ammoniakwasser alkalisch und fällt mit Silbersalpeter. — Weisses lockeres Krystallpulver, aus mikroskopischen rechtwinkligen Tafeln gebildet. — Verpufft beim Erhitzen.

			Heintz.
$C^{12}NH^6O^{12}$	188	36,72	
3 Ag	324	63,28	63,18
$C^{12}NH^6Ag^3O^{12}$	512	100,00	

Triglycolamidsäure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Triglycolamidvinester (V, 366).

$C^{24}NH^{21}O^{12} = 3C^4H^5O,C^{12}NH^6O^9$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 140, 264.

Man erhitzt triglycolamidsaures Silberoxyd mit überschüssigem Iodvinafer 6 bis 8 Stunden im Wasserbade (nicht stärker, da das Silbersalz wenig über 100° heftig explodirt), zieht den gebildeten Ester mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung und destillirt, wo der Ester gegen 285° übergeht. Er erleidet beim Rectificiren einige Zersetzung.

Erhitzt man Monochloressigvinester mit $^1/_2$ Th. kohlensaurem Ammoniak auf 120°, so wird Kohlensäure frei; aus dem gelbbraunen Rückstande lässt sich durch Waschen mit wässriger Salzsäure und Soda ein Oel sondern, welches beim Destilliren zunächst unzersetzten Monochloressigvinester, gegen 280 bis 290° Triglycolamidvinester übergehen lässt. Ausserdem werden die Ester des Glycins und der Biglycolamidsäure gebildet. Heintz (*Ann. Pharm.* 143, 355).

Dickflüssiges etwas gefärbtes Oel, welches schwach fruchtartig riecht, zwischen 280 und 290° siedet und dabei etwas festen Rückstand lässt.

			Heintz. Mittel.
24 C	144	52,36	52,18
N	14	5,09	5,12
21 H	21	7,64	7,75
12 O	96	34,91	34,95
$3C^4H^5O,C^{12}NH^6O^9$	275	100,00	100,00

Löst sich etwas in *Wasser*, in kaltem reichlicher als in kochendem. — Wird durch heisse *Salzsäure* unter Bildung von Triglycolamidsäure, durch *Ammoniak* in Amidotriglycoltriamid zerlegt. — Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Amidotriglycoltriamid (V, 366).

$C^{12}N^4H^{12}O^6 = C^{12}NH^6Ad^3O^6$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 140, 267.

Triglycolamidsäuretriamid. Die Lösung von Triglycolamidvinester in absolutem Weingeist trübt sich beim Einleiten von Ammoniakgas durch Abscheidung von Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt.

Sehr zarte Blättchen oder rechtwinklige Tafeln. Neutral.

	Krystalle.		Heintz. Mittel.
12 C	72	38,30	38,18
4 N	56	29,79	29,41
12 H	12	6,38	6,45
6 O	48	25,53	25,96
$C^{12}N^4H^{12}O^6$	188	100,00	100,00

Löst sich in kaltem, sehr reichlich in heissem *Wasser*, welche Lösung sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung zersetzt. — Löst sich in kalten wässrigen *Säuren* zu Salzen, die mit überschüssiger Säure bereiteten Lösungen halten nach dem Kochen oder längeren Stehen Ammoniaksalz. — Wird durch *Natronlauge* unter Ammoniakentwicklung sogleich zersetzt.

Das *schwefelsaure Salz* bildet lange Säulen.

Salzsaures Triamid. — Wird aus der Lösung des Triamids in kalter Salzsäure durch Aetherweingeist gefällt. — Schöne rhombische Säulen mit Winkeln von 56 und 124° und grader Endfläche. Reagirt sauer. Löst sich leicht in Wasser, in heissem unter Zersetzung.

	Bei 100°.		Heintz.
$C^{12}N^4H^{13}O^6$	189	84,19	
Cl	35,5	15,81	15,73
$C^{12}N^4H^{12}O^6,HCl$	224,5	100,00	

Das *salpetersaure Salz* ist ein allmählich zur strahligen Masse erstarrender Syrup. — Aus dem salzsauren Salz fällt *Chlorquecksilber* lange farblose Nadeln einer Doppelverbindung.

Chlorplatin-salzsaures Triamid. — Man vermischt die frisch bereitete Lösung des Triamids in Salzsäure mit Chlorplatin und absolutem Weingeist und lässt den Niederschlag aus warmem Wasser krystallisiren. — Dunkelgoldgelbe glänzende rectanguläre Tafeln oder dünne Blätter. Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Platinsalmiak. — Hält 24,84 Proc. Platin, der Formel $C^{12}N^4H^{12}O^6$,HCl,$PtCl^2$ (Rechn. = 25,04 Proc. Pt) entsprechend.

Chlorgold-salzsaures Triamid. — Der durch Vermischen der conc. Lösungen erhaltene Niederschlag scheidet sich aus der Lösung in möglichst wenig heissem Wasser beim Erkalten in schön goldglänzenden Nadeln und langen Blättern. — Wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist oder Aether nicht gefällt. — Hält 37,40 Proc. Gold (Rechn. für $C^{12}N^4H^{12}O^6$,HCl,$AuCl^3$ = 37,19 Proc. Au).

Das Triamid bildet mit *Oxalsäure* Krystalle, aber scheint sich nicht mit *Essigsäure* zu vereinigen. Es löst sich selbst in kochendem *Weingeist* sehr schwierig.

* Biglycoläthylensäure (V, 366).

$C^{12}H^{10}O^{12} = C^{12}H^{10}O^6,O^6$.

Wurtz. *Par. Soc. Bull.* 1860, 199; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 351.

Oxydirt man Triäthylenalkohol (*Suppl.* 280) mit Salpetersäure und verdunstet, so bleibt ein Gemenge von Biglycolsäure und Biglycoläthylensäure, welches durch Neutralisiren mit Kalkmilch wenig schwerlöslichen, beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirenden biglycolsauren Kalk und mehr aus den Mutterlaugen anschiessenden biglycoläthylensauren Kalk liefert. Indem man letzteren mit Silbersalpeter fällt, das Silbersalz unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und das Filtrat verdunstet, bleibt Biglycoläthylensäure als Syrup, welcher bei monatlangem Stehen neben Vitriolöl krystallisch erstarrt. — Die Säure ist *zweibasisch.*

Das *einfach-saure Kalisalz* scheidet sich aus der zur Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirten Säure in sauren Blättern, welche bei 120° 9,58 Proc. Wasser verlieren (? 2 At. = 7,7 Proc. HO).

		Getrocknet.		Wurtz.
12	C	72	33,36	33,68
9	H	9	4,16	4,13
	K	39,1	18,09	18,35
12	O	96	44,39	43,84
$C^{12}H^9KO^{12}$		216,1	100,00	100,00

Das *Kalksalz* scheidet sich aus der syrupdicken Lösung als verworrene Krystallmasse, welche bei 100° 21,7 Proc. Wasser, bei 180° noch mehr verliert.

	Getrocknet.		Wurtz. Mittel.
12 C	72	33,33	33,11
8 H	8	3,70	4,01
2 Ca	40	18,51	
12 O	96	44,46	
$C^{12}H^8Ca^2O^{12}$	216	100,00	

Das *Silberoxydsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher krystallischer Niederschlag.

			Wurtz. Mittel.
12 C	72	18,42	17,96
8 H	8	2,04	2,20
2 Ag	216	55,01	54,74
12 O	96	24,53	25,10
$C^{12}H^8Ag^2O^{12}$	392	100,00	100,00

* Aethylbiglycolamidsäure (V, 366).

$C^{12}NH^{11}O^8 = C^8H^6(NC^4H^5)O^2,O^6$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 129, 27; 132, 1; *Lieb. Kopp* 1864, 362.

Bildung. Neben Aethylglycin (*Suppl.* 360) beim Einwirken von Aethylamin auf Monochloressigsäure.

Darstellung. Man kocht Monochloressigsäure mit 2 At. Aethylamin und Wasser 12 Stunden am Rückflusskühler, entfernt das gebundene Aethylamin durch Eindampfen mit Bleioxydhydrat und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wodurch unlösliches äthylbiglycolamidsaures Bleioxyd und eine wässrige Lösung erhalten werden, welche neben etwas desselben Bleisalzes Aethylglycin hält, und aus welcher man das Bleisalz durch Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist als unlöslichen Theil gewinnt. Indem man das unlösliche Bleisalz mit Hydrothion zerlegt, oder zunächst durch Umwandlu. *g* in das Kupferoxydsalz reinigt und dieses mit Hydrothion zerlegt, wird die Aethylbiglycolamidsäure erhalten.

Eigenschaften. Farblose kurze rhombische Säulen, die in Octaeder endigen. Geruchlos, schmeckt und reagirt sauer. Luftbeständig.

	Bei 110°.		Heintz.
12 C	72	44,72	44,46
N	14	8,70	8,72
11 H	11	6,83	6,89
8 O	64	39,75	39,93
$C^{12}NH^{11}O^8$	161	100,00	100,00

Biglycolamidsäure, statt des Ammoniakrestes NH den Aethylaminrest NC^4H^5 haltend.

Löst sich sehr leicht in *Wasser*. Die Säure ist *zweibasisch*, ihr halbsaures Kupferoxyd fällt aus salzsaurem Zinnoxyd amorphen, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul krystallischen Niederschlag, es fällt andere Metallsalze nicht.

Aethylbiglycolamidsaures Kupferoxyd. — Durch Kochen der Säure mit Wasser und Kupferoxydhydrat und Einengen. — Blaue mikroskopische Tafeln. Löst sich wenig in Wasser und noch weniger in Weingeist.

	Tafeln bei 110°.		Heintz.
12 C	75	32,39	32,12
N	14	6,30	
9 H	9	4,05	4,13
Cu	63,4	28,47	28,49
8 O	64	28,72	
$C^{12}NH^9Cu^2O^8$	222,4	100,00	

Die Säure löst sich wenig in warmem *Weingeist* und bleibt beim Verdunsten als krystallisch gestehender Syrup. Löst sich nicht in *Aether*.

* Aethyloglycolsäure (V, 366).

$C^8H^8O^6 = C^8H^8O^2,O^4$.

Heintz. *Pogg.* 109, 331; *Lieb. Kopp* 1859, 360. — *Pogg.* 111, 552; *J. pr. Chem.* 81, 302; *Lieb. Kopp* 1860, 314. — *Pogg.* 114, 469; *Lieb. Kopp* 1861, 448.

Aethoxacetsäure. Heintz.

Bildung. Beim Zerlegen von Monochloressigsäure mit Aethernatron. $C^4H^3ClO^4 + 2C^4H^5NaO^2 = C^4H^2Na(C^4H^5O^2)O^4 + NaCl + C^4H^6O^2$.

Darstellung. Man erzeugt durch Auflösen von 30 Gr. Natrium in 1 Pf. absolutem Weingeist Aethernatron, versetzt dasselbe mit 60 Gr. Monochloressigsäure, welche vorher in absolutem Weingeist gelöst wurde, erhitzt nach beendigter Einwirkung zum Sieden, scheidet das Kochsalz durch Filtriren, destillirt den Weingeist ab und zersetzt den durch Abdampfen und Lösen in Weingeist vom Kochsalz möglichst befreiten Rückstand mit 69 Gr. Kupfervitriol, wodurch schwefelsaures Natron und äthyloglycolsaures Kupferoxyd gebildet werden, welches letztere man mit Weingeist auszieht und in kochender wässriger Lösung mit Hydrothion zerlegt. Die so gewonnene wässrige Säure, der Destillation unterworfen, lässt gegen 190° Aethyloglycolsäure übergehen, noch verunreinigt mit den bei der Destillation gebildeten Zersetzungsproducten.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, welche gegen 190° kocht, aber beim Destilliren zum kleinen Theil zerlegt wird unter Bildung von Glycolsäure, Aethyloglycolvinester und Bioxymethylen (*Suppl.* 31). — Bildet beim Erhitzen mit Iodphosphor Iodvinafer und Glycolsäure.

Aethyloglycolsäure ist Glycolsäure, in welcher der alkoholartige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, der Methylomilchsäure (*Suppl.* 612) isomer und vergleichbar.

Die Säure mischt sich mit *Wasser*. — Sie ist *einbasisch* und meist lösliche Salze.

Aethyloglycolsaurer Baryt. — Farblose zarte Blättchen oder rhombische Tafeln, welche sich sehr leicht in Wasser, weniger in absolutem Weingeist lösen, daraus durch Aether fällbar.

	Krystalle.		Heintz. Mittel.
8 C	48	28,99	27,67
7 H	7	4,08	4,14
5 O	40	23,32	23,60
BaO	76,5	44,61	44,59
$C^8H^7BaO^6$	171,5	100,00	100,00

Aethyloglycolsaurer Kalk. — Krystallisirt aus Aetherweingeist in feinen mikroskopischen Nadeln, welche bei 110 bis 120° schmelzen und dabei 13,71 Proc. Wasser verlieren (2 At. = 12,77 Proc. HO). Heintz (*Ann. Pharm.* 129, 41).

	Getrocknet.		Heintz.
$C^8H^7O^5$	95	77,24	
CaO	28	22,76	22,60
$C^8H^7CaO^6$	123	100,00	

Das Barytsalz fällt die Metallsalze nicht, ausser den *Silberoxyd-* und den *Quecksilberoxydulsalzen* in conc. Lösung. — Das *Zinkoxydsalz* ist ein amorphes Gummi.

Aethyloglycolsaures Kupferoxyd. — Scheidet sich aus Weingeist in kleinen blauen Nadeln, aus Wasser in grossen zolllangen rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren erst über 140° 11,82 bis 13,31 Proc. Wasser (2 At. = 11,79 Proc. HO), die letzten Antheile sehr langsam; und schmelzen, wenn sie zu Anfang auf 100° erhitzt werden, zur klaren Flüssigkeit. — Die Krystalle lösen sich in 7 Th. Wasser von 14°, in 57,5 Th. Weingeist von 0,825 spec. Gew. bei 13°5.

	Getrocknet.		Heintz.		Krystalle.		Heintz.
8 C	48	35,63	34,91	8 C	48	31,43	31,03
7 H	7	5,20	5,14	9 H	9	5,89	5,94
5 O	40	29,70	29,70	7 O	56	36,68	37,72
CuO	39,7	29,47	29,23—30,40	CuO	39,7	26,00	25,31
$C^8H^7CuO^6$	134,7	100,00		+ 2Aq	152,7	100,00	100,00

* Aethyloglycolvinester (V, 366).

$C^{12}H^{12}O^6 = C^4H^5O,C^8H^7O^5$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 129, 39; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 380; *Lieb. Kopp* 1864, 362.

Geuther u. Wackenroder. *Jenaer Zeitschr.* 3, 421; *Chem. Centr.* 1867, 900.

Aethoxacetsäureäther. — Bildet sich in kleiner Menge bei der Destillation von Aethyloglycolsäure, reichlicher beim Erhitzen von äthyloglycolsaurem Natron mit Iodvinafer und etwas Weingeist, aus dem entstandenen Product durch Ausziehen mit Aether, Waschen, Entwässern und Destilliren zu sondern. Heintz.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geschmack und ätherischem Geruch. Kocht bei 155°; Dampfdichte = 4,56 (Rechn. = 4,559). Leichter als Wasser. Heintz.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	54,55	54,09
12 H	12	9,09	9,09
6 O	48	36,36	36,82
$C^4H^5O,C^8H^7O^5$	132	100,00	100,00

Zersetzt sich mit überschüssiger kochender *Kalkmilch* in Weingeist und äthyloglycolsauren Kalk, mit *Ammoniak* in Aethyloglycolamid. Heintz. — Wasserfreie *Phosphorsäure* entwickelt mit blauer Flamme brennendes Gas und verkohlt einen Theil, der Rest geht unverändert über; rauchende *Salzsäure* spaltet bei 120 bis 150° in Chlorvinafer, Glycolsäure und Aethyloglycolsäure. — Erwärmt sich kaum mit *Dreifach-Chlorphosphor*, bräunt sich bei längerem Erhitzen und geht beim Destilliren unter Rückbleiben von Kohle meist unverändert über. Geuther u. Wackenroder.

Aethyloglycolvinester löst bei 140° etwa $^1/_8$ seines Gewichts *Natrium* unter Gasentwicklung, bräunt und verdickt sich; erhitzt man das entstandene Product mit *Iodvinafer* auf 100°, so lange noch Iodmetall abgeschieden wird, und destillirt, so gehen unverändert gebliebener Iodvinafer, Aethyloglycolvinester und hierauf zwischen 240 und 270° neu gebildete Producte über, welche durch gebrochene Destillation geschieden werden können. *a.* Der bei 251 bis 255° übergehende Theil, ein schwach gelbes Oel von 1,01 spec. Gew. bei 19°, hält 54,6 bis 55,2 Proc. C, 8,2 bis 8,7 H und ist Geuther's *Diäthylenglycolvinester*, $C^{40}H^{36}O^{20} = 2C^4H^5O,C^{32}H^{26}O^{18}$. — *b.* Der bei 270° folgende Theil hält 58,0 Proc. C, 9,3 H und ist Geuther's *Aethylendiäthylenglycolvinester*, $C^{48}H^{44}O^{20} = 2C^4H^5O,C^{40}H^{34}O^{18}$. Geuther u. B. Wackenroder. Durch Eintragen von Natrium in geschmolzenes äthyloglycolsaures Natron und Behandeln der erzeugten Masse mit Iodvinafer; oder durch Erhitzen von Aethyloglycolvinester mit Aethernatron und darauf mit Iodvinafer wurden diese Producte nicht, noch überhaupt neue erhalten. Geuther u. Wackenroder.

Aethyloglycolvinester löst sich etwas in *Wasser*, und mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*. Heintz.

* Aethyloglycolamid (V, 366).

$C^8NH^9O^4 = C^8H^7(NH^2)O^2,O^2$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 129, 39; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 380; *Lieb. Kopp* 1864, 362.

Aethoxacetamid. — Wird durch Vermischen von Aethyloglycolvinester mit Ammoniakwasser und etwas Weingeist und Verdunsten neben Vitriolöl erhalten.

Grosse Säulen von kühlendem Geschmack. Schmilzt unter 100°, beim Erkalten krystallisch erstarrend, und sublimirt in Nadeln. Luftbeständig.

	Geschmolzen.		Heintz.
8 C	48	46,60	46,39
N	14	13,59	13,32
9 H	9	8,74	8,77
4 O	32	31,07	31,52
$C^8NH^9O^4$	103	100,00	100,00

Verschluckt in der Kälte kein *Salzsäuregas*, bei 60° wird davon aufgenommen und eine durch Wasser unter Bildung von Salmiak zersetzbare Verbindung erzeugt. Auch wässrige Salzsäure bildet Salmiak und Aethyloglycolsäure. — Kaltes *Barytwasser* entwickelt nach einigem Stehen Ammoniak und bildet äthyloglycolsauren Baryt.

Löst sich sehr leicht in *Wasser*, diese Lösung nimmt kein Kupferoxyd auf. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Isomer mit Aethylglycin und Glycinvinester, welche beiden Verbindungen *Suppl.* 360 zusammengeworfen sind.

a. Die durch Erhitzen von Leimsüss mit Iodvinafer entstehende Verbindung ist Glycinvinester = $C^4H^5O,C^4NH^4O^3$, wie Hartmann u. Kr. zeigten. — b. Die durch Zerlegen von Monochloressigsäure mit Aethylamin entstehende ist Aethylglycin, dem Sarkosin (*Suppl.* 647) homolog.

Ueber Aethylglycin s. ferner Heintz (*Ann. Pharm.* 132, 1), über das Verhalten gegen Harnstoff: *Ann. Pharm.* 133, 65.

* Acetyloglycolsäure (V, 366).

$C^8H^6O^8 = C^8H^6O^4,O^4$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 123, 338.

Acetoxacetsäure. — Das *Kalksalz* dieser für sich nicht bekannten Säure bildet sich beim Vermischen von Acetyloglycolvinester mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge Kalkmilch. Wird nach einigem Stehen mit Kohlensäure behandelt, im Vacuum eingeengt und der auskrystallisirende glycolsaure Kalk beseitigt, so krystallisiren endlich kleine Säulen von acetyloglycolsaurem Kalk, welche man durch Pressen und Behandeln mit wässrigem Weingeist vom anhängenden essigsauren Kalk reinigt. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, wenig in absolutem Weingeist und zerfallen beim Kochen mit Kalkhydrat in essigsaures und glycolsaures Salz. — Sie verlieren bei 110° 12,75 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. = 11,61 Proc.).

		Getrocknet.		Heintz.
8	C	48	35,04	34,57
5	H	5	3,65	3,88
	Ca	20	14,60	15,06
8	O	64	46,71	46,49
$C^8H^5CaO^8$		137	100,00	100,00

Acetyloglycolsäure hält statt des alkoholartigen Wasserstoffs der Glycolsäure Acetyl = $C^4H^3O^2$. Also $C^4H^3O^2,O^2,C^2H^2,C^2O^2,O^2H$.

* Acetyloglycolvinester (V, 366).

$C^{12}H^{10}O^8 = C^4H^5O,C^8H^5O^7$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 123, 325; *Krit. Zeitschr.* 1862, 536; *Répert. Chim. pure* 5, 210; *Lieb. Kopp* 1862, 291.

Acetoxacetsäureäther.

Man erhitzt 4 Th. Monochloressigvinester mit 3 Th. geschmolzenem und gepulverten essigsauren Natron im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, bis in den ätherischen Auszug der Mischung kein Chlor mehr übergeht, oder man erhitzt das in Aether lösliche Product des ersten Erhitzens nach dem Verjagen des Aethers nochmals mit essigsaurem Natron in gleicher Weise; erschöpft mit Aether und unterwirft den nach dem Verjagen des Aethers bleibenden Ester der gebrochenen Destillation.

Farbloses dünnes Oel von schwachem Fruchtgeruch. Spec. Gew. bei 17° etwa = 1,0993; Siedpunkt = 179°; Dampfdichte = 5,195 (Rechn. = 5,055).

			Heintz. Mittel.
12 C	72	49,31	49,00
10 H	10	6,85	7,02
8 O	64	43,84	43,98
$C^4H^5O,C^8H^5O^7$	146	100,00	100,00

Brennt beim *Anzünden* mit blauer nicht leuchtender Flamme. — Bildet mit wässrigem *Ammoniak* Acetamid, Glycolamid, essigsaures und glycolsaures Ammoniak, auch weingeistiges Ammoniak erzeugt kein Acetyloglycolamid. — Zerlegt sich mit wässrigem *Baryt* oder *Kalk* zunächst in acetyloglycolsaures Salz und Weingeist, ersteres zerfällt dabei theilweis oder vollständig in essigsaures und glycolsaures Salz.

Löst sich etwas reichlicher in heissem, als in kaltem *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stickstoffkern $C^8N^2AdH^7$.

Kreatin (V, 366).

$C^8N^3H^9O^4 = C^8N^2AdH^7,O^4$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 38, 839; *Ann. Pharm.* 92, 407; *Lieb. Kopp* 1854, 681. — *Compt. rend.* 41, 1258; *Ann. Pharm.* 97, 339; *Lieb. Kopp* 1855, 730. — *N. J. Pharm.* 32, 41; *Lieb. Kopp* 1857, 543.

Neubauer. *Anal. Zeitschr.* 2, 22; *Chem. Centr.* 1863, 1021 und 1055; *Lieb. Kopp* 1863, 655. — *Ann. Pharm.* 137, 294.

Vorkommen. Das im Muskelfleisch enthaltene Kreatin beträgt meist 0,15 bis 0,194 Proc., etwa gleichviel im Fleische des Rindes, Hundes, Fuchses, Kaninchens und des Menschen. Herzmuskeln halten etwas weniger als die willkürlich beweglichen: Muskeln gejagter oder tetanisirter Thiere [s. Nawrocki (*Anal. Zeitschr.* 4, 169)] nicht mehr als die in Ruhe gemästeter. Neubauer. Voit. Auch in den Muskeln des Dornhais (*Spinax Acanthias*), der Pricke (*Petromyzon fluviatilis*), Städeler, im Froschfleische, Grohé (*Ann. Pharm.* 85, 233), wenig im Wallfischfleisch. Price (*Chem. Soc.* 3, 229; *Lieb. Kopp* 1850, 572). — Im normalen Blut. Voit. — Nicht im Gehirn des Rinds, aber wenig im Menschenhirn, Müller (*Ann. Pharm.* 103, 131), im Gehirn

der Taube und neben Harnstoff in dem des Hundes. Städeler (*J. pr. Chem.* 72, 256). Nicht in der Milz, Scherer (*Ann. Pharm.* 73, 328), nicht in der Leber, wie es überhaupt den Muskeln, nicht aber den Drüsen eigenthümlich ist. — Der Harn hält in der Regel bei saurer Reaction nur kleine Mengen Kreatin neben mehr Kreatinin, aber in dem nach der Fütterung mit Leim gelassenen alkalischen Hundsharn tritt nur Kreatin auf. Voit (*Münch. Acad. Ber.* 1867, 1, 364; *Chem. Centr.* 1867, 504).

Bildung. Aus Kreatinin, s. dieses.

Darstellung. Man zerrührt das gehackte oder mit mässig grobem Glaspulver zerriebene Fleisch mit seinem $1^1/_2$-fachen Maass Weingeist, erwärmt, presst, destillirt den Weingeist ab, fällt mit nicht überschüssigem Bleiessig, befreit das Filtrat mit Hydrothion von Blei und verdunstet zum Syrup, wo das Kreatin bald krystallisirt. Städeler (*J. pr. Chem.* 72, 256; *Chem. Centr.* 1858, 111).

Bestimmung von Kreatin (u. Kreatinin) im Muskelfleisch. — Man vermischt 200 Gr. gehacktes Fleisch innig mit gleichviel Wasser, erwärmt 10 Minuten unter Umrühren auf 60°, oder bis zum anfangenden Gerinnen des Eiweiss', colirt, presst, zerrührt den Rückstand mit 80 Cubicc. Wasser und presst wieder, erhitzt die Flüssigkeiten zum vollständigen Gerinnen, lässt erkalten, filtrirt, fällt mit nicht überschüssigem Bleiessig, filtrirt wieder und behandelt das Filtrat mit Hydrothion. Die nach dem Beseitigen des Schwefelbleis farblose Flüssigkeit ist auf 5 Cubicc. einzuengen, mit der Vorsicht, dass zu starke oder lang dauernde Einwirkung der Wärme namentlich auf die concentrirter werdende Flüssigkeit vermieden wird; sie ist dann schwach gelb gefärbt und lässt das Kreatin rasch auskrystallisiren. Man sammelt die Krystalle und wäscht sie mit Weingeist von 88 Proc., aus der Mutterlauge ist durch Zusatz von weingeistigem Chlorzink etwa vorhandenes Kreatinin zu fällen. Neubauer.

Zersetzungen. Wird durch *Ozon* nicht angegriffen. v. Gorup-Besanez. — Verwandelt sich bei 3- bis 4-tägigem Erhitzen mit *Wasser* auf 100° fast ganz in Kreatinin, von dem auch schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht. Neubauer. — Braunes *Bleisuperoxyd* und *Schwefelsäure*, oder Kochen mit Wasser und *Quecksilberoxyd* erzeugt Oxalsäure und Methyluramin (*Suppl.* 385). Dessaignes. $C^8N^3H^7O^2 + 2HO + 4O = C^4N^3H^7 + C^4H^2O^8$. — Bildet mit heisser *Salpetersäure* Ammoniak und Methylamin. Dessaignes. — Zu 4. Die bei der Zersetzung mit *Barytwasser* neben Sarkosin und den Zersetzungsproducten des Harnstoffs auftretenden Krystalle (V, 370) sind Methylhydantoïn. Neubauer. — Beim Erhitzen mit *Natronkalk* wird Methylamin erhalten. Dessaignes.

Unter Wasser befindliches Kreatin löst sich rasch beim Einleiten von *Salpetrigsäuregas*, lässt salpetersaures Kreatin auskrystallisiren und entwickelt viel Gas, aber erzeugt keine stickstofffreie Säure. Neutralisirt man mit Kalilauge, lässt den Salpeter meist auskrystallisiren und versetzt mit Silbersalpeter, so erscheinen durch Umkrystallisiren zu reinigende Krystalle $= C^6NH^5,AgO,NO^5$ mit 16,29 Proc. C, 2,37 H, 47,97 Ag, auch können durch Ausfällen des Silbers mit nicht überschüssiger Salzsäure kleine Säulen des salpetersauren Salzes oder durch Chlorquecksilber lange Nadeln des Quecksilberdoppelsalzes dieser Base erhalten werden. Dessaignes. S. auch Zers. des Kreatinins.

Verbindungen. — Gewässertes Kreatin. — Keferstein's Messungen der 2- und 1-gliedrigen Krystalle s. *Pogg.* 99, 275; *Lieb. Kopp* 1856, 701.

Schwefelsaures Kreatin, $C^8N^3H^9O^4,HO,SO^3$, und *salzsaures Kreatin,* $C^8N^3H^9O^4,HCl$, bilden leicht lösliche nicht zerfliessliche schöne Säulen. Dessaignes.

Salpetersaures Kreatin. — Durch Lösen von Kreatin in Salpetersäure und Verdunsten bei 30° werden 147,8 Proc. des Kreatins an Krystallen erhalten (Rechn. = 148,1 Proc.). — Kleine glänzende Krystalle, welche aus warmem Wasser in dicken kurzen Säulen anschiessen. Dessaignes.

			Dessaignes.
$C^8N^3H^9O^4$	131	67,53	
HO,NO^5	63	32,47	32,36
$C^8N^3H^9O^4,HO,NO^5$	194	100,00	

Chlorzink-Kreatin. — Wie die Chlorkadmiumverbindung zu erhalten. — Kleine Krystalle, in Wasser unter Zersetzung löslich. Neubauer.

	Krystalle.		Neubauer.
$C^8N^3H^9O^4$	131	65,83	
Zn	32,5	16,34	16,44
Cl	35,5	17,83	17,98
$C^8N^3H^9O^4,ZnCl$	199	100,00	

Chlorkadmium-Kreatin. — Man trägt Kreatin in conc. 50° warmes wässriges Chlorkadmium, so lange davon gelöst wird, lässt unverbundenes Kreatin in der Ruhe auskrystallisiren und erhält durch Verdunsten der Mutterlauge neben Vitriolöl Krystalle der Verbindung. — Grosse farblose luftbeständige Krystalle, welche bei 100° 10,8 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 9,33 Proc. HO) verlieren. Aus der leicht erfolgenden Lösung in Wasser krystallisirt zu Anfang Kreatin. Neubauer.

	Krystalle.		Neubauer.
$C^8N^3H^9O^4$	131	37,43	
2 Cd	112	32,00	32,3
2 Cl	71	20,28	20,4
4 HO	36	10,29	10,8
$C^8N^3H^9O^4,2CdCl + 4Aq$	350	100,00	

Kreatin vereinigt sich mit *Chlorkupfer* und mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd.* Neubauer.

Stickstoffkern $C^8N^3H^5O^2$.

Kreatinin oder Kratinin (V, 371).

$C^8N^3H^7O^2 = C^8N^3H^5O^2,H^2$.

Dessaignes, Neubauer, an den beim Kreatin ang. Orten. — Neubauer. *Ann. Pharm.* 119, 27 und 120, 257; *Lieb. Kopp* 1861, 782.

Vorkommen. 1. Der Harn eines 30-jährigen Mannes hält in 24 Stunden 1,12 Gr. Kreatinin. Neubauer. Die Menge des Kreatinins nimmt mit reichlicher werdender Fleischnahrung zu, Hundsharn hielt bei Mangel an Nahrung

am Tage 1/2 Gramm, bei Genuss von 500 Gr. Fleisch 1 1/2 Gr., von 1500 Gr. Fleisch 4,9 Gr. Voit. Der Harn des Pferdes und des Kalbs hält Kreatinin. Socoloff (*Ann. Pharm.* 78, 243 und 80, 114). — 2. Findet sich im frischen Muskelfleisch nur spurweise, das früher gefundene entstand meist erst bei der Verarbeitung grösserer Mengen Fleisch aus Kreatin. Neubauer. Amerikanisches Fleischextract hält nur noch wenig Kreatin, mehr Kreatinin. Voit.

Bildung. Aus Kreatin beim Erhitzen mit Wasser.

Ueber die Darstellung und die Bestimmung im Harn s. Neubauer (*Ann. Pharm.* 119, 27). Loebe (*J. pr. Chem.* 82, 170).

Zersetzungen. Verwandelt sich bei längerem Stehen mit reinem und leichter mit ammoniakalischem *Wasser* in Kreatin; salzsaures Kreatinin, welches man mit Ammoniakwasser übergossen 14 Tage stehen lässt, ist theilweis zu Kreatin geworden. Dessaignes. Schwefelsaures Kreatinin, welches mit Kalkmilch übergossen 8 Monate gestanden hatte, liess beim Abdampfen Kreatin. Liebig (*Ann. Pharm.* 108, 354).

Wird durch *Ozon* langsam unter Bildung einer Säure, auch wohl von Kreatin angegriffen. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 110, 95). — Scheidet aus warmem wässrigen *übermangansauren Kali* Mangansuperoxyd aus und zerfällt in Oxalsäure und Methyluramin (*Suppl.* 385). Neubauer. Verhält sich gegen *Quecksilberoxyd* wie Kreatin. Dessaignes. — Zerfällt beim Erhitzen mit *Barytwasser* in Methylhydantoïn und Ammoniak, zugleich werden Kohlensäure und ein saurer Syrup gebildet. Neubauer. — Wässriges Kreatinin zeigt beim Einleiten von *Salpetrigsäuregas* Aufbrausen, bräunt sich, wird trübe und scheidet Krystalle eines salpetersauren Salzes ab, deren Base in Wasser unlöslich ist. Dessaignes (*Compt. rend.* 41, 1258). Ausser dieser unlöslichen Base = $C^8N^4H^8O^4$ wird eine lösliche Base von derselben Zusammensetzung gebildet. Märcker (*Ann. Pharm.* 133, 305). — *Iodvinafer* bildet beim Erhitzen Hydriod-Aethylkreatinin. Neubauer.

Hydriod-Kreatinin. Grosse farblose oder gelbliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Neubauer.

	Krystalle.		Neubauer.
$C^8N^3H^7O^2$	113	46,91	
HJ	128	53,09	53,07
$C^8N^3H^7O^2$,HJ	241	100,00	

Chlorzink-Kreatinin. — Scheidet sich aus der Mischung von salzsaurem Kreatinin und Chlorzink (welche die folgende Verbindung gelöst hält, Neubauer) leicht und rein nach dem Abdampfen mit etwas essigsaurem Natron. Liebig (*Ann. Pharm.* 108, 354). — Ist wie schon Heintz (V, 374) zeigte $C^8N^3H^7O^2$,ZnCl, nicht wie Loebe will salzsaures Kreatinin-Zinkoxyd, auch die durch essigsaures Natron gefällten Krystalle zeigen dieselbe Zusammensetzung. — Löst sich bei 15 bis 20° in 9217 Th. Weingeist von 90 Proc., in 5743 Th. von 87 Proc. Neubauer. Löst sich nach Loebe (*J. pr. Chem.* 82, 170) in 53,8 kaltem, 27 3/4 Th. kochendem Wasser, in 520 Th. Weingeist.

Chlorzink-salzsaures Kreatinin. — Die Lösung des Chlorzink-Kreatinins in Salzsäure scheidet nach dem Einengen zum Syrup und nach längerem Stehen schöne grosse Krystalle ab, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Neubauer. Dessaignes.

	Krystalle.		Neubauer.
$C^8N^3H^7O^2$	113	51,95	
H	1	0,47	
2 Cl	71	32,64	32,75
Zn	32,5	14,94	14,97
$C^8N^3H^7O^2$,HCl,ZnCl	217,5	100,00	

Chlorkadmium-Kreatinin. — Aus conc. wässrigem Kreatinin fällt Chlorkadmium krystallischen Niederschlag, welcher bei warmen und verdünnten Lösungen beim Erkalten in grossen concentrisch geordneten harten glänzenden Säulen anschiesst. Neubauer. Neben Vitriolöl erhielt Neubauer starkglänzende Drusen, welche bei 100° zum weissen Pulver zerfielen und 16 Proc. Chlor, 25,35 Proc. Kadmium hielten, also wohl die 2-fach-gewässerte Verbindung = $C^8N^3H^7O^2$,CdCl + 2Aq sind (Rechn. = 25,2 Proc. Cd, 15,96 Cl).

	Krystalle.		Neubauer. Mittel.
$C^8N^3H^7O^2$	113	55,26	55,16
Cd	56	27,38	27,32
Cl	35,5	17,36	17,38
$C^8N^3H^7O^2$,CdCl	204,5	100,00	99,86

Quecksilberoxyd-salpetersaures Kreatinin. — Vermischt man conc. wässriges Kreatinin mit conc. salpetersaurem Quecksilberoxyd, so lange das Gemisch durch Sodalösung noch weiss und bis es gelb gefällt wird, so scheidet sich ein schwerer krystallischer Niederschlag aus, welchen man mit kaltem Wasser wäscht und neben Vitriolöl trocknet. Lösungen, welche freie Säure halten, liefern erst nach dem Abstumpfen mit kohlensaurem Natron Krystalle. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, daraus in Nadeldrusen krystallisirend; bei anhaltendem Kochen tritt Reduction ein. Neubauer.

	Neben Vitriolöl.		Neubauer.
$C^8N^3H^7O^2$,NO^5	167	43,6	
2 HgO	216	56,4	56,27
$C^8N^3H^7O^2$,NO^5,2HgO	383	100,0	

Wohl richtiger als Kreatinin-Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu bezeichnen. Kr.

Salpetersaures Silberoxyd mit Kreatinin. — Mit Silbersalpeter vermischtes wässriges Kreatinin scheidet neben Vitriolöl zu Kugeln vereinigte weisse Nadeln aus, welche beim Erhitzen verpuffen. Neubauer.

			Neubauer.
$C^8N^3H^7O^2$	113	39,93	
AgO	116	40,99	40,54
NO^5	54	19,08	
$C^8N^3H^7O^2$,AgO,NO^5	283	100,00	

Anhang zu Kreatinin.

* Aethyl- oder Vinekreatininverbindungen (V, 374).

$C^{12}N^3H^{11}O^2 = C^8N^3H^6(C^4H^5)O^2$.

Neubauer. *Ann. Pharm.* 119, 49; 120, 257; *Répert. Chim. pure* 4, 23 und 204; *Lieb. Kopp* 1861, 785.

Mit 1 At. Wasserstoff mehr *Aethylkreatininium*, dem Ammonium entsprechend.

Durch Erhitzen von 4 Gramm Kreatinin mit 6 Cubicc. absolutem Weingeist und der dem Kreatinin äquivalenten Menge Iodvinafer auf 100° wird eine Lösung erhalten, aus welcher beim Erkalten Hydriod-Aethylkreatinin anschiesst, während Hydriod-Kreatinin gelöst bleibt. Indem man die Krystalle mit nicht überschüssigem Silberoxyd versetzt und das bittere alkalische Filtrat neben Vitriolöl verdunstet, dann noch längere Zeit im Vacuum stehen lässt, gesteht der Rückstand zur strahligen Krystallmasse, welche man aus warmen absolutem Weingeist umkrystallisirt, mit Aetherweingeist und Aether wäscht.

Es sind weisse, zu Warzen und Drusen vereinigte Nadeln, welche bei 100° 6 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 5,4 Proc. HO) verlieren und sich dann zersetzen. — Sie lösen sich sehr leicht in Weingeist, nicht in Aether.

	Im Vacuum.		Neubauer. Mittel.
12 C	72	42,86	42,41
3 N	42	25,00	25,13
14 H	14	8,33	8,57
5 O	40	23,81	23,89
$C^8N^3H^6(C^4H^5)O^2,H^2O^2 + Aq$	168	100,00	100,00

Also Aethylkreatininhydrat oder Aethylkreatininiumoxydhydrat mit 1 At. Krystallwasser.

Färbt sich bei stärkerem *Erhitzen* gelb und schmilzt unter Gasentwicklung zu einem gelben, nicht wieder erstarrenden Oel. — Wird durch *Iodvinafer* in die Hydriodverbindung, nicht in eine Biäthylverbindung verwandelt.

Wässriges Aethylkreatinin vereinigt sich mit den *Säuren*, auch mit den an Thonerde oder Eisenoxyd gebundenen unter Fällung der Oxydhydrate, und zerlegt Ammoniaksalze.

Hydriod-Aethylkreatinin. — Zu Drusen vereinigte lange glänzende Nadeln. — Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

	Krystalle bei 100°.		Neubauer.
12 C	72	26,78	
3 N	42	15,63	15,41
12 H	12	4,46	
2 O	16	5,94	
J	127	47,19	47,05
$C^{12}N^3H^{11}O^2,HJ$	269	100,00	

Salzsaures Aethylkreatinin. — Glänzende verfilzte Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen.

	Neben	Vitriolöl.	Neubauer.
$C^{12}N^3H^{12}O^2$	142	80	
Cl	35,5	20	19,97
$C^{12}N^3H^{11}O^2$,HCl	177,5	100	

Das *Platindoppelsalz*, $C^{12}N^3H^{11}O^2$,HCl,$PtCl^2$, bildet leicht lösliche Säulen, welche 28,40 Proc. Platin halten (Rechn. 28,50 Proc. Pt) und bei 100° nicht an Gewicht verlieren.

* Base aus Kreatinin (V, 374).

$C^8N^4H^8O^4$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 41, 1258; *Ann. Pharm.* 97, 339; *Lieb. Kopp* 1855, 730.

Märcker. *Ann. Pharm.* 133, 305; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 395; *Lieb. Kopp* 1865, 406.

Bildung u. Darstellung. Man leitet in wässriges, Dessaignes, oder in salpetersaures Kreatinin, Märcker, Salpetrigsäuregas, wobei die Lösung viel Kohlensäure und Stickgas entwickelt, sich erwärmt, bräunt und Krystalle des salpetersauren Salzes ausscheidet. Aus der wässrigen Lösung dieser Krystalle wie aus der Mutterlauge fällt Ammoniak die Base als weisses Pulver, welches man durch Auflösen in Säure und Fällen mit Ammoniak reinigt. Dessaignes. Märcker. In der mit Ammoniak ausgefällten Lösung bleibt die unten beschriebene zweite Base von derselben Zusammensetzung. Märcker.

Eigenschaften. Weisses geschmackloses Pulver aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

			Dessaignes.	Märcker.
8 C	48	33,33	34,46	33,0
4 N	56	38,89	38,14	
8 H	8	5,56	5,24	5,55
4 O	32	22,22	22,16	
$C^8N^4H^8O^4$	144	100,00	100,00	

Dessaignes gab die Formel $C^{12}N^6H^{10}O^6$. Strecker (*Lehrb.* 3. Aufl. 426) hält die Base für Bicyanmethylharnstoff = $C^8N^4H^6O^2$. Märcker's Formel lässt sie als Kreatin erscheinen, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Stickstoff (oder 1 At. HO^2 durch NO^2?) ersetzt ist.

Zersetzungen. 1. Schmilzt unter sehr heftiger Entwicklung von Kohlensäure und nach Methylamin riechenden Gasen bei 210° zur farblosen Flüssigkeit, welche sogleich wieder erstarrt. Löst man den Rückstand in Salzsäure, beseitigt unlösliche braune amorphe Producte, und fällt mit Ammoniak, so hält der entstehende Niederschlag 31,9 Proc. C, 4,5 H und 51,5 N, seine krystallische salzsaure Verbindung 12,03 Proc. Cl. Märcker. — 2. Verharzt beim Erhitzen mit überschüssigem *Brom;* tropft man Brom zu der unter Wasser vertheilten Base, so entstehen lösliche gelbe Krystalle ohne basische Eigenschaften, welche 19,2 Proc. C, 3,8 H und 35,9 Br

halten, nach MÄRCKER vielleicht $C^8N^4BrH^7O^4$ (Rechn. = 21,4 Proc. C, 3,2 H, 35,8 Br). MÄRCKER.

3. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure in Oxalsäure, Salmiak und glänzende Blättchen = $C^8N^2H^4O^6$ (STRECKER's Methylparabansäure). DESSAIGNES. Vielleicht so: $C^8N^4H^8O^4 + 2HO = C^8N^2H^4O^6 + 2NH^3$, wo dann die Oxalsäure durch weitere Zersetzung gebildet wäre. Die Zersetzung verläuft unregelmässig und ist schwierig zu leiten. MÄRCKER. — 4. *Iodvinafer* wirkt erst bei einer über 120° liegenden Tempeperatur auf die Base und bildete ein Mal farblose lösliche Krystalle, meist aber wird ein brauner Syrup mit freiem Iod erhalten. Behandelt man diesen braunen Syrup mit Silberoxyd, wobei Aethylamin (oder Bimethylamin) entweicht, entfernt das Silber mit Hydrothion und verdunstet, so bleiben leicht lösliche weisse Nadeln von 152° Schmelzpunkt mit 35,2 Proc. C, 5,9 H, 11,4 N, vielleicht $C^8NH^9O^8$. MÄRCKER.

Die Base löst sich etwas in heissem *Wasser*. MÄRCKER.

Salzsaures Salz. — Kurze stark gestreifte Säulen, DESSAIGNES; farblose Säulen oder Blättchen. MÄRCKER. — Löst sich in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, wenig in starkem Weingeist und nicht in Aether. — Verliert bei 110° 10,2 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 9,07 Proc. HO). MÄRCKER.

	Getrocknet.		MÄRCKER.		Krystalle.		MÄRCKER.
8 C	48	26,59	27,1	8 C	48	24,18	25,18
4 N	56	31,03	30,7	4 N	56	28,22	27,40
9 H	9	4,98	4,8	11 H	11	5,54	5,50
4 O	32	17,73	18,3	6 O	48	24,17	23,97
Cl	35,5	19,67	19,1	Cl	35,5	17,89	17,95
$C^8N^4H^8O^4$,HCl	180,5	100,00	100,0	+ 2Aq	198,5	100,00	100,00

Salpetersaures Salz. — Grosse farblose rhombische Tafeln, weniger löslich als das salzsaure Salz in Wasser und nicht in Weingeist und Aether. MÄRCKER.

	Krystalle.		MÄRCKER.
8 C	48	23,19	23,5
5 N	70	33,82	
9 H	9	4,35	4,2
10 O	80	38,64	
$C^8N^4H^8O^4$,HO,NO^5	207	100,00	

Das salzsaure Salz ist nach MÄRCKER nicht mit *Chlorplatin* oder *Chlorgold* verbindbar, aber reducirt aus diesen Verbindungen leicht Metall. DESSAIGNES erhielt ein in grossen Krystallen anschiessendes lösliches Platindoppelsalz.

			DESSAIGNES.
8 C	48	13,71	13,06
4 N	56	15,99	
9 H	9	2,57	2,83
4 O	32	9,13	
Pt	98,7	28,18	26,34
3 Cl	106,5	30,42	29,31
$C^8N^4H^8O^4$,HCl,$PtCl^2$	350,2	100,00	

Die Base löst sich kaum in *Weingeist* und *Aether*. Märcker.

Zweite Base aus Kreatinin. — Bleibt nach dem Ausfällen der ersten Base mit Ammoniak in Lösung und wird durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Weingeist vom salpetersauren Ammoniak getrennt. — Gelbe Warzen, welche bei 195° zur braunen Flüssigkeit schmelzen und sich langsam zersetzen. — Löst sich leicht in Wasser. Bildet mit Salzsäure sehr lösliche Blättchen mit 19,1 Proc. Chlor (Rechn. = 19,67 Proc. Cl), mit Chlorplatin und Salzsäure ein in Wasser lösliches durch Aetherweingeist fällbares Doppelsalz, welches in harten gelben Tafeln mit 28,7 Proc. Platin anschiesst (Rechn. = 28,2 Proc. Pt).

Die Base hält 33,2 Proc, C, 5,4 H, ist also isomer mit der vorigen. Märcker.

* Methylparabansäure (V, 374).

$C^8N^2H^4O^6 = C^6N^2H^3(C^2H^3)O^6$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 41, 1258; *Ann. Pharm.* 97, 339; *Lieb. Kopp* 1855, 730.

Die aus Kreatinin durch salpetrige Säure erzeugte Base $C^8N^4H^8O^4$ zerfällt, wenn sie mit überschüssiger Salzsäure auf 100° erhitzt wird, unter Bildung von Oxalsäure, Salmiak und glänzenden Säulen oder Blättern, welche letzteren nach Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 164) Methylparabansäure sind.

Die Säulen oder Blättchen schmecken unangenehm, fast metallartig, reagiren sauer, schmelzen und verdampfen ohne Rückstand. Sie lösen sich langsam in kaltem, leicht in heissem Wasser, fällen Kalk-, Baryt-, Bleioxyd-, Kupferoxyd- und Zinkoxydsalze, auch Chlorquecksilber nicht, Silbersalpeter und salpetersaures Quecksilberoxydul nur in conc. Lösung. — Sie lösen sich etwas in Aether. Dessaignes.

	Säulen oder Blättchen.		Dessaignes.
8 C	48	37,50	37,61
2 N	28	21,87	21,57
4 H	4	3,12	3,69
6 O	48	37,51	37,13
$C^8N^2H^4O^6$	128	100,00	100,00

Dessaignes hielt die Substanz für einerlei mit Liebig's aus Kreatin durch Kochen mit Baryt neben Sarkosin erhaltenen Krystallen (V, 370, 4), aber Neubauer zeigte, dass letztere Methylhydantoïn sind. — Isomer mit Barbitursäure.

* Methylhydantoïn (V, 374).

$C^8N^2H^6O^4$.

Neubauer. *Ann. Pharm.* 137, 288.

Bildung. Aus Kreatinin (und Kreatin) beim Erhitzen mit Barytwasser. $C^8N^3H^7O^2 + 2HO = C^8N^2H^6O^4 + NH^3$.

Man erhitzt in Wasser gelöstes Kreatinin mit $1^1/_2$ Th. Barythydrat 12 bis 18 Stunden im Rohr auf 100°, entfernt den (vielleicht durch weitere Veränderung des Methylhydantoïns) gebildeten kohlensauren Baryt, verjagt das Ammoniak, fällt den Baryt durch Schwefelsäure und engt ein. Die entstehenden Krystalle sind von der Mutterlauge, welche eine amorphe Säure hält, zu trennen und aus Wasser umzukrystallisiren.

Glashelle Krystalle, welche bei 145° schmelzen, beim Erkalten strahlig-krystallisch erstarren, sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen und zum Oel oder zu glänzenden Flittern verdichten. Reagirt schwach sauer.

	Krystalle.		Neubauer. Mittel.
8 C	48	42,10	41,57
2 N	28	24,56	24,60
6 H	6	5,27	5,30
4 O	32	28,07	28,53
$C^8N^2H^6O^4$	114	100,00	100,00

Homolog mit Hydantoïn (*Suppl.* 657).

Löst sich leicht in *Wasser*. Vereinigt sich nicht mit *Salzsäure*, nicht mit *Baryt* oder *Chlorzink*; die conc. wässrige Lösung fällt nicht *salzsauren Baryt* oder *Kalk*, *Bleizucker* und *Silbersalpeter* auch nach Zusatz von Ammoniak nicht.

Warmes wässriges Methylhydantoïn wird durch Aufnahme von *Quecksilberoxyd* alkalisch reagirend und lässt beim Verdunsten neben Vitriolöl sehr lösliche kleine Warzen.

Methylhydantoïn-Silberoxyd. — Die mit überschüssigem feuchten Silberoxyd erwärmte Lösung setzt beim Erkalten bei Lichtabschluss die Verbindung in glänzenden dünnen lanzettlichen Blättern ab, welche sich bei 100° langsam bräunen. Reagirt alkalisch.

	Bei 100°.		Neubauer. Mittel.
$C^8N^2H^5O^4$	113	51,13	
Ag	108	48,87	48,87
$C^8N^2H^5AgO^4$	221	100,00	

Methylhydantoïn löst sich leicht in *Weingeist* und wird durch *Aether* nicht gefällt.

Stickstoffkern $C^8N^2Ad^2H^2O^4$.

Allantoïn (V, 375).

$C^8N^4H^6O^6 = C^8N^2Ad^2H^2O^4,O^2$.

Limpricht. *Ann. Pharm.* 88, 94; *J. pr. Chem.* 62, 63; *Lieb. Kopp* 1853, 591. Baeyer. *Ann. Pharm.* 117, 178; 130, 163; 136, 276.

Der Hundsharn hält bei anhaltender Fettnahrung Allantoïn. Meissner u. Jolly (*Krit. Zeitschr.* 9, 130).

Wird beim Behandeln von Harnsäure mit Braunstein und viel Wasser gebildet. Wheeler (*Krit. Zeitschr.* 9, 746). Auch Ozon zerlegt Harnsäure zu Allantoïn und Harnstoff. v. Gorup-Besanez.

Kefferstein's Messungen der Krystalle s. *Pogg.* 99, 275; *Lieb. Kopp* 1856, 701.

Zersetzungen. In Wasser vertheiltes Allantoïn wird durch *Ozon* wenig verändert. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 110, 94). — Zu 5. Zerfällt beim Erhitzen mit *Hydriod* in Harnstoff und Hydantoïn. $C^8N^4H^6O^6 + 2HJ = C^2N^2H^4O^2 + C^6N^2H^4O^4 + 2J$. Baeyer. — Bildet beim Behandeln mit natriumarmem *Natriumamalgam* Glycoluril, auch Allantursäure und viel Harnstoff. Rheineck (*Ann. Pharm.* 134, 219). Dabei entsteht auch etwas Hydantoïn. Baeyer. — Zu 7 u. 8. Kochen mit *Barytwasser* zerlegt Allantoïn in Hydantoïnsäure, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure nach der Gleichung: $2C^8N^4H^6O^6 + 14HO = C^6N^2H^6O^6 + 6NH^3 + C^4H^2O^8 + 6CO^2$. Baeyer. Zunächst entstehen Allantursäure und Harnstoff: $C^8N^4H^6O^6 + 2HO = C^6N^2H^4O^6 + C^2N^2H^4O^2$; aus der Allantursäure sodann Hydantoïnsäure und Parabansäure: $2C^6N^2H^4O^6 = C^6N^2H^6O^6 + C^6N^2H^2O^6$, von denen die Parabansäure weiter in Harnstoff und Oxalsäure zerlegt wird: $C^6N^2H^2O^6 + 4HO = C^2N^2H^4O^2 + C^4H^2O^8$; wie auch der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Baeyer. — Allantoïn wird in Berührung mit *Hefe* bei 30° in 4 Wochen stark ammoniakalisch und bildet Harnstoff, oxalsaures, kohlensaures Ammoniak, sowie das Ammoniaksalz einer syrupartigen Säure. Wöhler (*Ann. Pharm.* 88, 100).

Allantoïn verbindet sich mit *Zink-, Kadmiumoxyd* und anderen Oxyden. Limpricht.

Zinkoxyd mit Allantoïn. — Kocht man wässriges Allantoïn mit Zinkoxyd, so setzt das Filtrat Allantoïnkrystalle ab, aus der syrupdicken Mutterlauge fällt Weingeist einen Niederschlag, welcher 36,5 Proc. Zinkoxyd hält, etwa der Formel $C^8N^4H^5O^5,2ZnO$ entsprechend. Limpricht.

Kadmiumoxyd mit Allantoïn. — Wie die Zinkverbindung zu erhalten. — Weisses Krystallpulver mit 28,04 Proc. Kadmiumoxyd (Rechn. für $C^8N^4H^5CdO^6$ = 30,0 Proc. CdO). Lässt beim Behandeln mit heissem Wasser eine kadmiumreichere Verbindung zurück. Limpricht.

Bleioxyd mit Allantoïn. — Die Lösung von Bleioxyd in wässrigem Allantoïn setzt beim Verdunsten Krusten ab, welche bei 100° 52,65 Proc. Bleioxyd halten und an der Luft Kohlensäure aufnehmen. (Rechn. für $2C^8N^4H^5O^5,3PbO$ = 52,9 Proc. PbO). Limpricht.

Kupferoxyd mit Allantoïn. — Beim Kochen von Kupferoxydhydrat mit wässrigem Allantoïn wird eine blaue Lösung erhalten, aus der sich grüne Krystalle mit 7,29 Proc. Kupferoxyd scheiden, also etwa 1 At. Kupferoxyd auf 3 At. Allantoïn haltend. Limpricht.

Quecksilberoxyd mit Allantoïn. — a. *3 At. Allantoïn auf 5 At. HgO haltend.* — Kocht man wässriges Allantoïn mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so wird das Filtrat beim Abkühlen milchig und scheidet beim Stehen weisses, aus mikroskopischen Kugeln bestehendes Pulver ab, welches sich nicht in kaltem Wasser und Weingeist, wenig in heissem Wasser löst. Limpricht.

	Bei 100°.		Limpricht. Mittel.
24 C	144	14,58	14,27
12 N	168	17,02	
15 H	15	1,52	1,59
15 O	120	12,17	
5 HgO	540	54,71	54,84
$3C^8N^4H^5HgO^6 + 2HgO$	987	100,00	

b. *5 At. Allantoïn auf 3 At. HgO haltend.* — Die Mutterlauge von a scheidet beim Einengen durchsichtigen terpenthinartigen Niederschlag aus, welcher neben Vitriolöl zum spröden Glase wird. Dieses schwärzt sich bei 100°, bei 60° hält es 21,23 Proc. C, 2,74 H und 29,06 HgO, etwa der Formel $3C^8N^4H^5HgO^6 + 2C^8N^4H^6O^6$ entsprechend. Limpricht.

c. *3 At. Allantoïn auf 4 At. HgO haltend.* — Die Verbindung b wird beim Uebergiessen mit Wasser weiss, pulvrig und quecksilberreicher. Limpricht.

	Bei 100°.		Limpricht.
24 C	144	16,38	16,12
12 N	168	19,11	
15 H	15	1,71	1,75
15 O	120	13,65	
4 HgO	432	49,15	48,66 u. 49,6
$3C^8N^4H^5HgO^6 + HgO$	879	100,00	

d. *2 At. Allantoïn auf 5 At. HgO haltend.* — Amorpher Niederschlag, welcher durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht durch Chlorquecksilber aus wässrigem Allantoïn gefällt wird. Limpricht.

	Bei 100°.		Limpricht. Mittel.	
16 C	96	11,45	11,29	
8 N	112	13,36	12,95	
10 H	10	1,18	1,07	
10 O	80	9,57	10,03	
5 HgO	540	64,44	64,66	
$2C^8N^4H^5HgO^6 + 3HgO$	838	100,00	100,00	

* Glycoluril (V, 377).

$C^8N^4H^6O^4$.

Rheineck. *Ann. Pharm.* 134, 219; *Lieb. Kopp* 1864, 644; vorl. Anz. *Ann. Pharm.* 131, 119; *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 304.

Bildung. Beim Behandeln von Allantoïn mit Natriumamalgam. $C^8N^4H^6O^6 + 2H = C^8N^4H^6O^4 + 2HO$.

Man versetzt in 30 Th. heissem Wasser gelöstes Allantoïn zur Zeit mit kleinen Mengen Natriumamalgam (nicht über 1 Proc. Natrium haltend) und erhält dabei die Flüssigkeit warm und durch Eintropfen von Schwefelsäure schwach sauer. Die beim Erkalten erscheinenden Krystalle sind durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Kleine Octaeder oder spiessförmige Nadeln.

	Nadeln.		Rheineck. Mittel.
8 C	48	33,80	34,18
4 N	56	39,43	39,30
6 H	6	4,22	4,61
4 O	32	22,55	21,91
$C^8N^4H^6O^4$	142	100,00	100,00

Zerfällt beim Kochen mit *Säuren* in Hydantoïn und Harnstoff, Baeyer (*Ann. Pharm.* 136, 276), beim Kochen mit *Barytwasser* in Hydantoïnsäure und Harnstoff, welcher als Kohlensäure und Ammoniak austritt. Rheineck.

Löst sich viel weniger in *Wasser* als Allantoïn, etwas reichlicher in warmem *Ammoniakwasser*, daraus unverändert in Octaedern krystallisirend, während die wässrige Lösung meist Nadeln liefert. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, durch Wasser fällbar, in warmer rauchender *Salzsäure*, nicht in kalter wässriger *Hydriodsäure*.

Silberoxyd mit Glycoluril. — Aus der Lösung von Glycoluril in heissem Wasser fällt ammoniakalischer Silbersalpeter strohgelbe Flocken, welche beim Erhitzen schwach verpuffen.

			Rheineck. Mittel.
8 C	48	13,48	13,39
4 N	56	8,53	
4 H	4	1,12	1,18
2 Ag	216	60,67	60,86
4 O	32	16,20	
$C^8N^4H^4Ag^2O^4$	356	100,00	

Hydantoïnsäure (V, 377). — Schlieper's Hydantoïnsäure ist verschieden von der Baeyer's (*Suppl.* 658).

Stammkern C^8H^{12}; *Sauerstoffkern* $C^8H^6O^6$.

Tartersäure (V, 378).

$C^8H^6O^{12} = C^8H^6O^6,O^6$.

Rechtstartersäure oder *Rechtsweinsäure.*

Vorkommen. In den Vogelbeeren neben viel Aepfelsäure, Liebig (*Ann. Pharm.* 5, 143); in den Beeren von *Vitis sylvestris*, Riegel (*N. Br. Arch.* 55, 150); in den Samenkernen von *Evonymus europaeus*, Grundner (*Pharm. Centr.* 1847, 871); in den Beeren von *Mahonia aquifolia* und reichlicher in den Pelargonien. Dessaignes (*N. J. Pharm.* 25, 24; *Lieb. Kopp* 1854, 395). Im Frühlingssaft des Weinstocks. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 6, 192; *Lieb. Kopp* 1857, 520).

Bildung. Bei Oxydation von Milchzucker oder Gummi durch Salpetersäure, vielleicht aus zuvor erzeugter Zuckersäure gebildet. Liebig (*Ann. Pharm.* 113, 1). S. auch VII, 662. Die so erhaltene Säure

ist auch in ihren optischen Eigenschaften mit Rechtstartersäure übereinstimmend. Bohn (*Ann. Pharm.* 113, 19). Mannit (VII, 789) und Dulcit (VII, 813) liefern bei dieser Oxydation statt der Rechtstartersäure Traubensäure, so verhält sich auch Schleimsäure. Carlet (*Compt. rend.* 51, 137; 53, 343). Sorbin (VII, 779) bildet Tartersäure, Traubensäure und inactive Tartersäure (auch Aposorbinsäure). Dessaignes (*Par. Soc. Bull.* 1862, 102). — Aus Stärkmehl und aus Rechtstraubenzucker wird nur Rechtstartersäure, aus Linksfruchtzucker und aus Schleimsäure nur Traubensäure erhalten, dagegen liefern:

Milchzucker .	auf 55,4 Th.	Rechtstarters.	44,6 Th.	krystall.	Traubensäure.
Gummi . . .	„ 63,0 „	„	37,0 „	„	„
Rohrzucker .	„ 59,7 „	„	40,3 „	„	„
Zuckersäure .	„ 72,6 „	„	27,4 „	„	„

So nach Hornemann (*J. pr. Chem.* 89, 308). S. auch Heintz (*Berl. Acad. Ber.* 1860, 283; *Chem. Centr.* 1860, 726).

Andere Bildungsweisen s. bei Traubensäure, Antitarters. und Mesotarters., welche Säuren sich sämmtlich in Rechtstartersäure überführen lassen.

Zur Abscheidung der Tartersäure (oder Traubensäure) aus den Oxydationsproducten des Milchzuckers und anderer Zuckerarten verfährt Hornemann (*J. pr. Chem.* 89, 283; *Chem. Centr.* 1864, 150; *Lieb. Kopp* 1863, 380), Liebig's Weise modificirend, wie folgt.

Man erwärmt 1 Th. Milchzucker mit 2,5 Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und 2,5 Th. Wasser (in Antheilen von nicht mehr als 4 Unz. Milchzucker) bis zur lebhaften Entwicklung von Kohlensäure und Salpetergas, erkältet, bis die stürmische Gasentwicklung vorüber, erwärmt wieder auf 60 bis 80°, setzt, nachdem sich die meiste Schleimsäure abgeschieden hat, noch 1/4 der angewandten Salpetersäure zu, erwärmt weiter und tropft Salpetersäure ein, sobald sich die Flüssigkeit zu bräunen beginnt, was man 3 bis 4 Tage oder so lange fortsetzt, bis endlich eine Probe der Flüssigkeit sich beim Uebersättigen mit Kalilauge nicht mehr bräunt. Man verdünnt, versetzt mit kohlensaurem Kalk, so lange die Flüssigkeit noch Chlorcalcium fällt, wodurch Oxalsäure, aber wegen Gehalt an freier Salpetersäure nicht auch Traubensäure gefällt wird, fällt bei 50° mit Bleizucker, wodurch Zuckersäure, Tartersäure und Traubensäure niederfallen, wäscht den Niederschlag mit Wasser von 50°, zerlegt 7/8 desselben mit Schwefelsäure, filtrirt, fügt zum Filtrat das letzte 1/8 und zerlegt weiter mit Hydrothion, wodurch ein fast farbloses Filtrat erhalten wird. Dasselbe wird eingeengt und zur Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wo sich beim Erwärmen und Schütteln saures tartersaures und traubensaures Kali ausscheiden. Sie werden durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle von Zuckersäure und Farbstoff befreit. Indem man sie in das Bleisalz umwandelt und dasselbe mit Hydrothion zerlegt, bekommt man ein Gemenge von Tartersäure mit Traubensäure, aus welchem letztere krystallisirt. Die in der Mutterlauge bleibende Säure kann durch Fällen mit Gypswasser von der Tartersäure getrennt werden. Hornemann.

Eigenschaften. Spec. Gew. = 1,739, Buignet, = 1,764. Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183).

Tartersäure vereinigt in sich die Eigenschaften eines 2-atomigen Alkohols und einer 2-basischen Säure, was etwa durch die Formel $H^2O^4,C^4H^2 - C^4O^4,O^4H^2$ ausdrückbar ist.

Zersetzungen. 1a. Bei der *Electrolyse* der Tartersäure treten Essigsäure, eine Kupferoxydkali reducirende Substanz und andere Producte auf. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 88). S. auch Bourgoin (*Compt. rend.* 65, 892).

Zu 1. Die Veränderungen, welche Tartersäure beim *Erhitzen* und Schmelzen erleidet, bestehen in folgenden:

a. Die Säure schmilzt ohne Gewichtsverlust zu Metatartersäure. — b. Sie verliert bei wenig höherer Temperatur (140 bis 150°) 6,1 bis 6,45 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 6 Proc. HO), indem 2 At. Tartersäure unter Austritt von 2 At. Wasser zu 1 At. Bitartrylsäure zusammentreten. — c. Sie verliert bei fortgesetztem Schmelzen noch 1 At. Wasser, wodurch sie nacheinander zu Tartrelsäure oder zu dem gleichzusammengesetzten Tarteranhydrid wird. Schiff.

Nach Fremy kann Tartersäure nicht ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden, sondern verliert dabei nacheinander, jedesmal eine besondere Säure erzeugend, 1/2, 1 und 2 At. Wasser. Nach Laurent u. Gerhardt findet nicht allein die Bildung von Metatartersäure, sondern auch die von Tartralsäure (= Bitartrylsäure) ohne Wasserverlust und durch Molecularumlagerung statt, erst bei der späteren Bildung von Tartrelsäure werden 2 At. Wasser ausgeschieden. — S. Fremy (*Compt. rend.* 31, 890; *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 329; *Ann. Pharm.* 78, 297; *Lieb. Kopp* 1851, 408); Laurent (*Compt. rend.* 35, 742); Gerhardt (*Compt. chim.* 1851, 182); Biot (*N. Ann. Chim. Phys.* 29, 35 und 341; *Lieb. Kopp* 1850, 167); H. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 129).

Erhitzt man Tartersäure 5 Stunden auf 170 bis 180°, so hält der braungrüne Syrup etwas inactive Tartersäure. Dessaignes (*Par. Soc. Bull.* 5, 355).

Zu 2. Die *trockne Destillation* der Tartersäure (V, 381, 2) verläuft im Allgemeinen wie die des Rohrzuckers (VII, 685); die entweichenden Gase sind Kohlensäure und gegen das Ende der Operation zunehmendes Kohlenoxyd, keine Kohlenwasserstoffe. Das unter 220° übergehende gelbe Destillat hält wenig Brenzweinsäure, das bis zu 300° folgende ist rothbraun, dickflüssig, hält Aldehyd, Aceton, flüchtige Oele, Ameisensäure, Assamar oder Aehnliches und hauptsächlich Essigsäure und Brenztraubensäure. Wird es rectificirt, so geht bei 105 bis 120° meist Essigsäure, bei 130 bis 180° meist Brenztraubensäure über. Bei letzterer Temperatur bleibt ein rothbrauner Syrup zurück, welcher bei stärkerem Erhitzen noch Brenztraubensäure und Brenzweinsäureanhydrid ausgiebt. Völckel (*Ann. Pharm.* 89, 57).

Zu 5. Beim Erwärmen mit 5 Th. *Fünffachchlorphosphor* werden Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Chlormaleylchlorür gebildet. $C^8H^6O^{12} + 4PCl^5 = 5HCl + 4PCl^3O^2 + C^8HCl^3O^4$. Perkin u. Duppa (*Compt. rend.* 50, 441; *Ann. Pharm.* 115, 105). — Fügt man zu tartersaurem Kupferoxydkali 1/5 Maass conc. wässriges *unterchlorigsaures Natron*, so scheidet sich eine gelbe Verbindung von ameisensaurem Kupferoxydul mit kohlensaurem Natron, später auch Kupferoxydul ab. Bei mehr unterchlorigsaurem Natron wird oxalsaures Kupferoxyd, dann unter Entwicklung von Sauerstoff schwarzes Kupferoxyd abgeschieden. Millon (*Compt. rend.* 55, 513; *Répert. chim. pure* 4, 401). — Zu 6. Gepulverte Tartersäure löst sich rasch in dem 4 1/2-fachen Gewicht rauchender *Salpetersäure* und erstarrt beim Stehen, Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 189), oder wenn die Lösung mit ihrem Maass

Vitriolöl vermischt wird, zum Brei von Nitrotartersäure. Dessaignes (*Compt. rend.* 34, 731). — Zu 7 u. 8. Einhundertstündiges oder längeres Kochen mit *Salzsäure* oder verdünnter *Schwefelsäure*, anhaltendes Kochen mit *Wasser* allein verwandelt einen Theil der Tartersäure in Traubensäure, inactive Tartersäure und in Brenzweinsäure. Dessaignes (*Par. Soc. Bull.* 1862, 102; 5, 355). Bei 180° bildet Wasser Kohlensäure und Producte von Caramelgeruch. Markownikoff u. v. Purgold (*Krit. Zeitschr.* 10, 264). — Beim Erhitzen mit wässrigem *Hydrobrom* auf 100 bis 120° werden viel Gase und etwas Monobrombernsteinsäure gebildet. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 30). — Wird durch 6- bis 8-stündiges Erhitzen mit *Hydriodsäure* in Bernsteinsäure verwandelt, über 120° treten auch Gase auf. $C^8H^6O^{12} + 4HJ = C^8H^6O^8 + 4HO + 4J$. R. Schmitt (*Ann. Pharm.* 114, 109). So wirkt auch *Zweifach-Iodphosphor*, welchen man mit Wasser und Tartersäure einige Tage auf 100° erhitzt, wobei zunächst Aepfelsäure gebildet wird. Dessaignes (*Compt. rend.* 50, 759; 51, 372; *Ann. Pharm.* 117, 134). S. auch *Ann. Pharm.* 115, 120.

Zu 11. *Uebermangansaures Kali* oxydirt ihre wässrige verdünnte Lösung bei 50 bis 60°, wobei 6 bis 7 At. Sauerstoff aufgenommen, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser gebildet werden ($C^8H^6O^{12} + 6O = 2C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 2HO$); versetzt man dann die Lösung mit überschüssigem Alkali, so wird auch die Ameisensäure oxydirt. $2C^2H^2O^4 + 4O = 4CO^2 + 4HO$. Péan de St. Gilles (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 391).

Zu 15. Tartersäure, in absolutem Weingeist gelöst, wird durch *Natrium* theilweis in eine neue Säure verwandelt. Fällt man das Natronsalz mit Bleizucker, engt das Filtrat ein und vermischt mit Weingeist, so wird das Bleisalz der neuen Säure als amorpher Niederschlag erhalten, welchen man mit Weingeist wäscht und mit Hydrothion zerlegt. Die Säure bildet Krystalle, ihr Kalisalz ist leichtlöslich, krystallisirbar, ihr Barytsalz amorph und wird durch Kochen mit Wasser zum sandigen Pulver. Das unlösliche Silbersalz wird am Lichte schwarz, aber ist nicht durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak zu reduciren. Kämmerer (*Krit. Zeitschr.* 9, 712).

Zu 16. Die wässrige Lösung reiner Tartersäure hält sich lange unverändert und zeigte nach einem Jahr trotz Schimmelbildung den ursprünglichen Säuregehalt. Wittstein (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 229; *Lieb. Kopp* 1854, 395). Aber verdünnte Lösungen erlangen bei längerem Aufbewahren das Vermögen Kupferoxydkali zu reduciren. Städeler u. Krause (*Pharm. Centr.* 1854, 938). — Tartersaure Alkalien verwandeln sich beim Stehen mit wässrigem Mandelkleiauszug rasch in kohlensaures Salz. Buchner (*Ann. Pharm.* 78, 207). Ueber die Bedingungen der Gährung des tarters. Kalks s. Pasteur (*Par. Soc. Bull.* 5, 221; *Compt. rend.* 56, 416).

Tartersäure wird durch Erhitzen mit *Chloracetyl* in Biacetylotarteranhydrid verwandelt. Pilz. Perkin. Weinstein bildet mit Chloracetyl Chlorkalium, Essigsäure, Aldehyd und Gase, ohne eine eigenthümliche Säure zu erzeugen. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 152). Durch Erhitzen von

tartersaurem Bleioxyd mit Chloracetyl wird ein gelber Syrup erhalten, welcher sich bei 130° unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt, Schützenberger's *essigsaure Tartersäure*. Schützenberger (*Compt. rend.* 53, 538; *Chem. Centr.* 1862, 207).

Verbindungen. — Mit *Wasser*. — Die bei 15° gesättigte Lösung zeigt 1,322 spec. Gew. und hält 57,9 Proc. Säure. Gerlach; die bei 22° gesättigte Lösung hält 57,74 Proc. und zeigt bei 15° 1,325 spec. Gew. Maisch.

100 Th. der wässrigen Lösung halten an kryst. Säure:

Bei 15°.

Nach Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183).

Spec. Gew.	Säure.	Spec. Gew.	Säure.
1,1654	33	1,0511	11
1,1062	22	1,0337	7,33
1,0690	14,67	1,0167	3,67

Nach Gerlach (*Lieb. Kopp* 1859, 44).

Spec. Gew.	Säure.	Spec. Gew.	Säure.
1,322	57,9	1,1505	30
1,2696	50	1,0969	20
1,2079	40	1,0469	10

Nach Maisch (*Pharm. Viertelj.* 14, 219) bei 16°.

Spec. Gew.	Säure.	Spec. Gew.	Säure.
1,209	40	1,023	5
1,097	20	1,0114	2,5
1,047	10	1,0044	1

Tartersaure Salze (V, 383). — Tartersäure enthält 2 At. leicht durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs und ist daher als zweibasisch zu betrachten; aber in einigen Fällen werden auch die in ihr enthaltenen 2 At. alkoholartigen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt, so dass sie dann als vierbasisch oder vieratomig (2- und 2-basisch Kr.) erscheint. So wird zum Beispiel das bei 100° getrocknete tartersaure Boraxsäure-Kali (V, 387) von der Formel $C^8H^4K(BO^2)O^{12}$ bei 285° unter Wasserverlust zu $C^8H^2KBO^{12}$, in welchem letzteren Salz 1 At. Bor 3 At. Wasserstoff ersetzt. Aehnliche Verhältnisse treten beim Brechweinstein, tartersauren Antimonoxyd und Wismuthoxyd-Kali auf. S. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 142).

Viele Metalloxyde, deren neutrale Salzlösung man mit hinreichender Tartersäure, dann mit überschüssigem Alkali versetzt, werden wegen Gegenwart von Tartersäure durch Alkali nicht mehr gefällt, so verhalten sich Al^2O^3, GO, ZnO, Fe^2O^3, NiO, CoO, Cr^2O^3, PtO^2, PbO, BiO^3, CuO; ferner MnO, CdO, Ur^2O^3, welche aber durch Kochen der hinreichend verdünnten Lösung gefällt werden, AuO^3, welche Lösung beim Kochen Gold ausscheidet. Quecksilberoxyd bleibt auch bei Gegenwart von Tartersäure nicht im Alkali gelöst, Zinnoxydul scheidet schwarzen Niederschlag, Silberoxyd Metall aus, ohne vorher in Lösung zu gehen. Aubel u. Ramdohr (*Ann. Pharm.* 103, 33). Solche mit Tartersäure versetzte Salzlösungen verhalten sich anders gegen Ammoniak, kohlensaures Natron wie gegen phosphorsaures, pyrophosphors., arsens. und bors. Natron, so zwar, dass die letztern 4 Salze häufig auch da noch fällen, wo Ammoniak oder kohlens. Natron es nicht thun. Grothe (*J. pr. Chem.* 92, 175; *Lieb. Kopp* 1864, 686). S. auch bei den einzelnen Salzen.

Tartersaures Ammoniak. — a. *Neutrales.* — Rammelsberg (*Pogg.* 96, 23) bestätigt die V, 384 angenommene Zusammensetzung der Krystalle und ihre 2- und 1-gliedrige Form. S. daselbst die Winkelmessungen. — Spec. Gew. = 1,523, Buignet (*N. J. Pharm.* 40, 161 und

337; *Lieb. Kopp* 1861, 15); = 1,566 bei Mittelwärme, Schiff (*Ann. Pharm.* 112, 89). Rechtsdrehend, $[a]j = 29{,}0^0$. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 87).

Wird aus Lösungen, welche kleine Mengen actives (oder besser inactives) neutrales äpfelsaures Ammoniak halten, in Säulen mit tetartoëdrisch entwickeltem Octaeder erhalten, welche dieselbe Zusammensetzung wie die 2- und 1-gliedrigen zeigen, aber dem 2-gliedrigen System angehören und welche leichter als die der ersten Form an der Luft durch Ammoniakverlust verwittern. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 418).

b. *Saures.* — Pasteur erkannte die V, 384 beschriebenen Krystalle als 2- und 1-gliedrig, was besonders deutlich hervortritt an Krystallen, welche aus salpetersäurehaltiger Lösung anschiessen. Sie zeigen bei Gehalt der Mutterlauge an saurem tartersauren Natron hemiëdrische Flächen, deren Auftreten bei der Krystallisation aus Wasser selten, bei der aus Salpetersäure nie bemerkt wird. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 445). S. v. Lang's Messungen (*Wien. Acad. Ber.* 55, (2) 420.

Tartersaures Caesiumoxyd. — Saures. $C^8H^5CsO^{12}$. Dem Rubidiumsalz ähnliche aber kleinere Krystalle, welche sich bei 25^0 in 10,32 Th. Wasser, in 1,02 Th. kochendem Wasser lösen. Allen (*Americ. Journ.* 34, 367; *Anal. Zeitschr.* 2, 70). — Zweigliedrig, ähnlich dem Kalisalz, aber spaltbar nach der Längs- und Querfläche (t und m aus Fig. 56 und 53). Die Krystalle theils rechts-, theils linkshemiëdrisch, selten die beiden Tetraeder zum Octaeder vereinigt. Cooke (*J. pr. Chem.* 94, 125; *Lieb. Kopp* 1864, 390). S. auch v. Lang's Messungen (*Wien. Acad. Ber.* 55, (2) 422).

Tartersaures Rubidiumoxyd. — Saures. — $C^8H^5RbO^{12}$. Krystallisirt aus heissen Lösungen in farblosen durchscheinenden platten Säulen, oft $^1/_2$ Zoll lang. Luftbeständig. Löst sich in 84,57 Th. Wasser von 25^0, in 8,5 Th. kochendem. Allen (*American. Journ.* 34, 367; *Anal. Zeitschr.* 2, 70). — Isomorph mit dem Caesiumoxydsalz. Cooke (*J. pr. Chem.* 94, 125; *Lieb. Kopp* 1864, 390). v. Lang (*Wien. Acad. Ber.* 55 (2), 421).

Tartersaures Kali. — a. *Neutrales.* — Aus Lösungen, welche freies oder kohlensaures Kali halten, schiessen leichter gut ausgebildete Krystalle an. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 448). Nach Rammelsberg hemiëdrische und hemimorphe Krystalle des 2-gliedrigen Systems mit 40 Proc. Kali, also $C^8H^4K^2O^{12} + Aq$. Verliert neben Vitriolöl nicht an Gewicht. Rammelsberg (*Pogg.* 96, 19). Pasteur und Marignac (*Lieb. Kopp* 1855, 472) betrachten dieselben Krystalle als 2- und 1-gliedrig. — Spec. Gew. = 1,960 Buignet, = 1,975 bei Mittelwärme. Schiff. — Wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist als Oel gefällt und selbst durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist nicht krystallisch. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 135).

b. *Saures.* — Tartersäure zersetzt, wenn noch Weingeist zugefügt wird, Chlorkalium vollständig in Salzsäure und sich ausscheidenden Weinstein, sie vermag unter gleichen Verhältnissen und im Ueberschuss angewandt dem neutralen schwefelsauren Kali mehr als die Hälfte des Kalis zu entziehen. Bussy u. Buignet (*J. Pharm.* (4) 2, 5). — Winkelmessungen von Schabus s. *Wien. Acad. Ber.* 1850, Juni 42; *Lieb. Kopp* 1850, 377). — Spec. Gew. = 1,956 Buignet, = 1,973 bei Mittelwärme. Schiff.

100 Th. Wasser lösen die folgenden Mengen Weinstein bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,76	6,90.

Oder nach Chancel's Angaben (*J. Pharm.* (4) 1, 348), *a* für Wasser, *b* für Wasser mit 10½ Proc. Weingeist.

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
a.	0,244	0,30	0,37	0,453	0,553	0,67	0,805	0,96	1,13
b.	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,46	0,57	0,70.

Die gesättigte wässrige Lösung siedet unter 0,718 M. Druck bei 99°6. Alluard (*Compt. rend.* 59, 500; *Ann. Pharm.* 133, 292). — Stärkerer Weingeist löst weniger als schwacher, Gehalt des Wassers an Zucker verändert das Lösungsvermögen nicht. Chancel.

Ueber die Bestimmung des Weinsteins im Wein s. Berthelot u. Fleurieu (*Compt. rend.* 57, 394; *Par. Soc. Bull.* (2), 1, 359; *Chem. Centr.* 1864, 204), ferner Pasteur (*Par. Soc. Bull.* (2) 1, 449) und daselbst Berthelot's Entgegnung.

Tartersaures Kali-Ammoniak. — Aus Lösungen, welche gleiche Atome Kali und Ammoniak halten, schiessen mit dem Kalisalz (V, 385) isomorphe einfach-gewässerte Krystalle an, etwa der Formel $C^8H^4(K^4/_5Am^6/_5)O^{12} + Aq$ entsprechend, also eine isomorphe Mischung des neutralen Kalisalzes und des für sich nicht bekannten einfach-gewässerten neutralen Ammoniaksalzes nach wechselnden Verhältnissen. Rammelsberg (*Pogg.* 96, 25). Spec. Gew. der Krystalle = 1,700 bei Mittelwärme. Schiff.

Neutrales tartersaures Natron. — Spec. Gew. der Krystalle = 1,794. Buignet. S. Schabus' Winkelmessungen (*Bestimmungen* 63; *Lieb. Kopp* 1854, 396).

Tartersaures Natron-Ammoniak. — Spec. Gew. der Krystalle = 1,587 bei Mittelwärme. Schiff. S. Rammelsberg's Winkelmessungen (*Pogg.* 96, 32).

Tartersaures Natron-Kali. — Spec. Gew. = 1,790 Buignet, = 1,767 bei Mittelwärme. Schiff. Rammelsberg's Messungen (*Pogg.* 96, 32).

Tartersaures Rubidiumoxyd-Natron. — $C^8H^4RbNaO^{12} + 8$ Aq. Die Lösung erstarrt bei freiwilligem Verdunsten zur festen durchsichtigen Gallerte, durch langsames Erkälten heisser Lösung werden grosse rhombische Krystalle erhalten, dem Seignettesalz isomorph. Piccard (*J. pr. Chem.* 86, 449; *Chem. Centr.* 1863, 259).

Tartersaures Boraxsäure-Natron-Kali (V, 392). — Nimmt man auf 1 Th. Borax 3 Th. Weinstein, so krystallisirt ein Theil des Weinsteins bei längerem Stehen der Lösung. Wackenroder. Wittstein. Da hierbei auf 2 At. Borax 5 At. Weinstein gelöst bleiben, so löst Wackenroder 24 Th. Borax mit 59 Th. Weinstein in 180 Th. Wasser und erhält durch Verdunsten 77,6 Proc. der angewandten Salze an bei 50 bis 60° getrocknetem Boraxweinstein, welcher bei 130° nicht mehr an Gewicht verliert. Wackenroder (*N.*

Br. Arch. 58, 4; *Ann. Pharm.* 72, 295). Wittstein (*Repert.* (3), 6, 1; *Darstell. u. Prüfung*, 2. Aufl. 506) wendet auf 1 Th. Borax $2^1/_5$ Th. Weinstein an, das so erhaltene Salz sei $NaO,2BO^3,C^8H^4O^{10};2KO,C^8H^4O^{10}$. Auch Krug (*N. Br. Arch.* 55, 17) nimmt im Boraxweinstein eine aus Borsäure und Tartersäure gebildete Verbindung an, in welcher die Borsäure nicht als Base wirkt.

Saures tartersaures Lithion. — Zweigliedrige Säulen, welche 1 At. Wasser weniger halten, als Gm. nach Dulk annahm (V, 393). S. Schabus' Messungen (*Bestimmung.* 65; *Lieb. Kopp* 1854, 396). — Die Krystalle des *tartersauren Lithion-Kalis* (V, 393) sind zweigliedrig mit Hemiëdrie des Octaeders. Zepharowich (*Wien. Acad. Ber.* 41, 520; *Lieb. Kopp* 1860, 251).

Tartersaurer Baryt (V, 394). — *Halb.* — Durch anhaltendes Kochen von überschüssigem essigsauren Baryt mit Weinstein oder mit ammoniakalischer Tartersäure wird das einfachgewässerte halbsaure Salz als dichter krystallischer Niederschlag mit 52,54 Proc. Baryt (Rechn. für $C^8H^4Ba^2O^{12} + Aq$ = 52,04 Proc. BaO) erhalten, welches unter 150° kein Wasser verliert und sich bei höherer Temperatur bräunt. Es löst sich nicht in Essigsäure, Salmiak oder heisser wässriger Tartersäure, wenig in Kalilauge, daraus durch Kochen fällbar. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 194).

Der durch salzsauren Baryt aus tartersaurem Kali gefällte amorphe Niederschlag von tartersaurem Baryt löst sich in 83 Th. Wasser, aber wird später krystallisch und löst sich dann erst in 1300 Th. Vogel u. Reischauer (*N. Repert.* 8, 337; *Lieb. Kopp* 1859, 289).

Tartersaurer Strontian. — a. *Neutraler.* — Krystallisirt aus der Lösung von kohlensaurem Strontian in überschüssiger heisser wässriger Tartersäure beim Erkalten. — Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems mit hemiëdrischen Flächen. — Verliert bei 100° kein Wasser. Marignac (*Ann. min.* (5) 15, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 286).

			Marignac.
2 SrO	103,5	35,75	35,56
$C^8H^4O^{10}$	132	45,60	
6 Aq	54	18,65	
$C^8H^4Sr^2O^{12} + 6Aq$	289,5	100,00	

Also abweichend von Dulk (V, 395).

b. *Saurer.* — Aus der Lösung von a in conc. wässriger Tartersäure scheiden sich grosse 1- und 1-gliedrige Krystalle des einfach-sauren Salzes, welche mit Wasser in freie Säure und neutrales Salz zerfallen. Scacchi (*Pogg.* 109, 373).

Tartersaures Strontian-Ammoniak. — $C^8H^4(NH^4)SrO^{12} + 12$ Aq. Man neutralisirt die Lösung von kohlensaurem Strontian in überschüssiger Tartersäure mit Ammoniak. — Tafeln des 2-gliedrigen Systems (leicht für 4-gliedrig zu halten) mit Hemiëdrie. — Hält 16,23 Proc. Strontian (Rechn. = 16,29 Proc. SrO). Marignac (*Ann. min.* (5) 15, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 287).

Tartersaurer Kalk (V, 396). — *Neutraler.* — Findet sich reichlich in den Sennesblättern. Casselmann (*N. Br. Arch.* 83, 148). — Das einfach-gewässerte Salz wird wie das entsprechende Barytsalz als krystallischer Niederschlag, bei 150° mit 28,58 Proc. Kalk erhalten (Rechn. für $C^8H^4Ca^2O^{12}$ + Aq. = 28,42 Proc. CaO). Es bräunt sich bei höherer Temperatur ohne Wasser zu verlieren, löst sich nicht in Essigsäure, Ammoniaksalzen oder kalter wässriger Tartersäure, aber leicht in Kalilauge. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 195).

Halb-tartersaurer Kalk löst sich in 350 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten bleibt in 1210 Th. Wasser 1 Th. gelöst, Casselmann. Das (8-fach-) gewässerte (V, 397) Salz löst sich in 352 Th. kochendem, 6265 Th. Wasser von 15°. Mohr (*N. Br. Arch.* 53, 161).

Beim Zusammentreffen von in wässrigem Weingeist gelöstem Weinstein mit Gyps werden, ohne dass der Säuregrad der Flüssigkeit sich ändert, saures schwefelsaures und saures tartersaures Kali, sowie halb-tartersaurer Kalk gebildet, welches letztere Salz sich meist ausscheidet. Nur wenn man mehr als 1 At. Gyps auf 1 At. Weinstein anwendet, findet sich auch Gyps im Bodensatz. Bussy u. Buignet (*J. Pharm.* (4) 1, 161). S. auch Chancel (*J. Pharm.* (4) 1, 347), welcher in der Lösung neutrales schwefelsaures Kali und freie Tartersäure annimmt, daselbst Bussy u. Buignet's Erwiederung (1, 351).

Tartersaure Bittererde. — *Basisch.* — Wird durch Ammoniak aus tartersaurem Bittererde-Kali, -Natron oder -Ammoniak gefällt, nur ein sehr grosser Gehalt an Ammoniaksalz verhindert die Fällung. — Weisses sandiges Krystallpulver, aus mikroskopischen linsenförmigen, bei sehr langsamer Ausscheidung krystallischen Körnern bestehend. Verliert das Wasser erst über 100°. — Löst sich in 4100 Th. reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, leichter bei Gegenwart von Salmiak. W. Mayer (*Ann. Pharm.* 101, 164).

	Bei 100°.		Mayer.
8 C	48	19,35	18,28
8 H	8	3,22	3,69
14 O	112	45,16	45,45
4 MgO	80	32,27	32,58
$C^8H^4Mg^2O^{12}$,2MgO + 4Aq	248	100,00	100,00

Tartersaure Yttererde (V, 399). — a. *Halb.* — Wird aus essigsaurer Yttererde durch halb-tartersaures Kali gefällt. — Lockeres weisses Pulver. Löst sich schwer in Wasser, löst sich in Salmiak, Aetzalkalien und im Ueberschuss jedes der beiden zur Fällung dienenden Salze. Popp (*Ann. Pharm.* 131, 198).

	Lufttrocken.		Popp.
$C^8H^4O^{10}$	132	45,84	45,74
2 YO	84	29,16	29,21
8 HO	72	25,00	25,05
$C^8H^4Y^2O^{12}$ + 8Aq	288	100,00	100,00

So nach Popp, dessen Yttererde aber unrein war. Das richtige Atomgewicht der Yttererde ist nach Bahr u. Bunsen (*Ann. Pharm.* 137, 22) = 38,85.

b. *Einfach.* — Löst man a in der grade genügenden Menge Tartersäure, so scheidet die Lösung nach einigen Minuten b als schweren krystallischen Niederschlag aus. Popp.

	Lufttrocken.		Popp.
$C^8H^5O^{11}$	141	77,05	77,01
YO	42	22,95	22,99
$C^8H^5YO^{12}$	183	100,00	100,00

Die Fällung der *Alaunerde* durch Ammoniak und kohlensaures Natron, nicht die durch phosphorsaures, pyrophosphorsaures, arsensaures und borsaures Natron wird durch die Gegenwart der Tartersäure verhindert. Grothe (*J. pr. Chem.* 92, 175; *Lieb. Kopp* 1864, 686).

Tartersaures Chromoxyd. — Aus der violetten Lösung von Chromoxydhydrat in wässriger Tartersäure fällt Weingeist Flocken, welche neben Vitriolöl zur dunkelblauen löslichen Masse eintrocknen. Hält bei 130° 35,7 Proc. Oxyd, der Formel $C^8H^5(Cr^2O^2)O^{12}$ (Rechn. = 35,6 Cr^2O^3) entsprechend, verliert bei 220° 8,1 Proc. = 2 At. Wasser, dadurch in $C^8H^3Cr^2O^{12}$ übergehend. Letzteres Salz löst sich in Wasser mit hellvioletter Farbe und unterscheidet sich dadurch vom gleichzusammengesetzten, aber unlöslichen tartralsauren Salz. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 145).

Saures chromsaures Kali scheidet aus neutralem tartersauren Kali keinen Weinstein, dagegen setzt sich neutrales chromsaures Kali mit Weinstein in saures chromsaures und neutrales tartersaures Salz um. Schiff (*Ann. Pharm.* 120, 210).

Die Fällung der grünen Chromoxydlösung, nicht die der violetten durch kohlensaures, phosphors., pyrophosphors. und bors. Natron wird durch Gegenwart von Tartersäure verhindert. Grothe.

Tartersaures Uranoxyd-Kali. — Kocht man frisch gefälltes überschüssiges Uranoxydhydrat (Uranoxyd-Alkali ? Kr.) mit Weinstein und Wasser, so liefert das gelbbraune Filtrat beim Einengen keine Krystalle, aber wird durch Weingeist gefällt, welcher Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° bis 200° 5,63 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. = 5,28 Proc. HO) verliert und in Wasser löslich bleibt. K. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 188).

	Bei 200°.		Frisch.
8 C	48	14,86	14,58
4 H	4	1,24	1,36
U^2O^3	144	44,57	43,85
KO	47,1	14,58	14,26
10 O	80	24,75	25,95
$C^8H^4K(U^2O^2)O^{12}$	323,1	100,00	100,00

Uranoxydsalze werden bei Gegenwart von Tartersäure nicht gefällt durch Aetzammoniak, Borax, kohlensaures, phosphorsaures, pyrophosphorsaures oder arsensaures Natron. Grothe.

Ueber die Krystallform des *tartersauren Manganoxydul-Kalis* s. Schabus (*Bestimmungen* 67; *Lieb. Kopp* 1854, 396). Das Salz bildet dünne Blätter und Nadeln des 2-gliedrigen Systems. — Tartersäure verhindert die Fällung des Manganoxyduls und des Manganoxyds durch kohlensaures, arsens. und bors. Natron nicht.

Die Krystalle des *tartersauren Arsenigsäure-Ammoniaks* und *-Kalis* (V, 404) sind von Marignac gemessen (*Ann. min.* (5) 15, 280).

Tartersaurer Arsenigsäure-Strontian mit salpetersaurem Ammoniak. — Krystallisirt aus Lösungen von tartersaurem Arsenigsäure-Ammoniak mit salpetersaurem Strontian in grossen glänzenden Säulen des 2-gliedrigen Systems, zuweilen hemiëdrisch. Marignac (*Ann. min.* (5) 15, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 288).

	Krystalle.		Marignac.
4 SrO	207	14,51	15,46
4 AsO^3	396	27,75	27,72
NH^4O	26	1,82	
4 $C^8H^4O^{10}$	528	37,00	
NO^5	54	3,78	
24 Aq	216	15,14	14,84
$4[C^8H^4Sr(AsO^2)O^{12} + 6Aq] + NH^4O,NO^5$	1427	100,00	

Tartersaures Antimonoxyd. — Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 142) betrachtet das bei 100° getrocknete Salz von Berzelius (V, 405) als $C^8H^4(SbO^2)^2O^{12}$, das bei 190° getrocknete als $C^8H^2Sb(SbO^2)O^{12}$. Im Letzteren ersetzt also 1 At. Antimon 3 At. Wasserstoff.

Tartersaures Antimonoxyd-Ammoniak. — Rechtsdrehend, $[a]j = 119°75$. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 87).

Tartersaures Antimonoxyd-Kali. — Weinstein löst beim Kochen oder Digeriren mit überschüssigem Antimonoxyd nicht mehr als zur Bildung von Brechweinstein erforderlich. Kemper (*N. Br. Arch.* 117, 27). Gegen Buchholz (V, 407). — Spec. Gew. des Brechweinsteins = 2,588, Buignet, = 2,607 bei Mittelwärme. Schiff. — Der bei 200° getrocknete Brechweinstein (V, 408) hält keine Tartrelsäure (gegen Laurent u. Gerhardt), sondern zeigt in Wasser gelöst die Reactionen der Tartersäure unverändert. Auch ist die von Berzelius (V, 408 unten) durch Hydrothion bei Gegenwart von Weingeist aus dem getrockneten Salz geschiedene Säure für nachträglich erzeugte Weintartersäure zu halten. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 143).

Brechweinstein reducirt neutrales chromsaures Kali, wohl durch Bildung von Antimonsäure. Schiff (*Ann. Pharm.* 120, 210).

Tartersaures Antimonoxyd-Rubidiumoxyd. — Aus der durch anhaltendes Kochen von saurem tartersauren Rubidiumoxyd mit Wasser und Antimonoxyd bereiteten und heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krusten eines nur Spuren Antimon haltenden Salzes; die Mutterlauge wird beim Eindampfen zum Gummi, in welchem sich beim Stehen mit wenig Wasser schöne Krystalle bilden. — Mit Brechweinstein isomorphe, in gleicher Weise spaltbare und ebenso hemiëdrische Krystalle, (Fig. 45; $p : a = 121°35'$, nur dieser Winkel ist gemessen), welche an der Luft verwittern und beim Trocknen 6,25 Proc. Wasser verlieren. Grandeau (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 231).

	Getrocknet.		Grandeau.
RbO	93,4	25,15	15,49
SbO^3	146	39,30	47,03
$C^8H^4O^{10}$	132	35,55	
$?\,C^8H^4Rb(SbO^2)O^{12}$	371,4	100,00	

Grandeau gibt 43,1 Proc. Antimonoxyd an, aber berechnet seine Analyse falsch, indem er für Antimonoxyd die Zusammensetzung Sb^2O^3 =

264,6 annimmt. Seine gleichfalls falsche Formel $RbO,Sb^2O^3,2C^8H^4O^{10}$ lässt die Zusammensetzung des Salzes ebenso wenig erkennen. Kr.

Tartersaurer Antimonoxyd-Strontian (V, 414). — $C^8H^4Sr(SbO^2)O^{12}$. Wird erhalten durch Auflösen von gepulvertem Brechweinstein in überschüssigem kalten wässrigen salpetersauren Strontian und allmähliches Erwärmen der Lösung, wo sich das in der Wärme weniger lösliche Doppelsalz in Krystallen ausscheidet. — Drei- und einaxige Säulen mit Basis oder Pyramide. Marignac (*Ann. min.* (5) 15, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 286).

Tartersaurer Antimonoxyd-Kalk mit salpetersaurem Kalk. — In Lösungen, welche Brechweinstein und überschüssigen salpetersauren Kalk halten, erscheinen Krystalle von der Formel $4(C^8H^4Ca(SbO^2)O^{12} + 6\,Aq) + CaO,NO^5$. — Tafelförmige, bisweilen hemiëdrische Krystalle des zweigliedrigen Systems. Sie verlieren bei 100° 10,3 Proc. = $^3/_4$ ihres Wassers und zerlegen sich beim Umkrystallisiren theilweis unter Abscheidung von pulverförmigem tartersauren Antimonoxyd-Kalk. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 280; *Lieb. Kopp* 1859, 287).

			Marignac.
5 CaO	140	9,22	9,15
4 SbO^3	580	38,21	37,79
4 $C^8H^4O^{10}$	528	34,78	
NO^5	54	3,56	
24 Aq	216	14,23	
$4[C^8H^4Ca(SbO^2)O^{12}+6Aq]+CaO,NO^5$	1518	100,00	

Tartersaures Wismuthoxyd (V, 416). — Man vermischt die heisse mässig verdünnte Lösung von 5 Th. Wismuthoxyd in Salpetersäure mit 4 Th. in heissem Wasser gelöster Tartersäure, wo die Mischung beim Stehen und Erkalten Krystallkrusten absetzt. Sie sind mit verdünnter kalter wässriger Tartersäure, welcher zu Anfang etwas Salpetersäure zugesetzt ist, zu waschen. — Kleine glänzende Krystalle oder weisse Krusten. Verliert bis 100° 9,12 Proc. = 5 At. Wasser (Rechn. = 9,29 Proc. HO), bis 160° noch 2,02 Proc. = 1 At. (Rechn. = 2,05 HO); bei letzterer Temperatur im Wasserstoffstrome bräunt sich das Salz durch vorübergehende Bildung von Wismuthoxydul und zersetzt sich dann. — Wird durch Wasser theilweis zersetzt; Säuren erzeugen weisse Niederschläge von basisch-tartersaurem Salz. Das mit 6 bis 8 Th. Wasser übergossene Salz scheidet mit Kali weissen Niederschlag aus, aber löst sich völlig bei Zusatz von Kali bis zur neutralen Reaction, welche Lösung dann auch durch Wasser oder mehr Kali nicht getrübt wird. Schneider (*Pogg.* 88, 45). Gegen Rose (V, 416); auch Grothe fand, dass Tartersäure Wismuthoxyd vor der Fällung durch Ammoniak, nicht vor der durch kohlensaures und phosphors. Natron schützt.

	Bei 100°.		Schneider. Mittel.
12 C	72	16,40	16,77
6 H	6	1,37	1,39
15 O	120	27,33	27,16
BiO^3	234	52,84	52,42
HO	9	2,05	2,26
$1^1/_2(C^8H^4O^{10}),BiO^3 + Aq$	441	100,00	

Vielleicht $C^{24}H^{12}(\overset{III}{Bi},\overset{I}{BiO^2},H^2)O^{36}$ bei 100°, $C^{24}H^{12}Bi^2O^{36}$ bei 160°. Kr.

Tartersaures Wismuthoxyd-Kali (V, 416 unten). — Das bei 100° getrocknete Salz ist $C^8H^2KBiO^{12}$, dem tartersauren Boraxsäure-Kali entsprechend. Schiff.

Schwarzenbach's Salz giebt an Wasser Tartersäure und Kali ab und lässt ein weisses unlösliches Pulver, welches zwischen 100 und 200° 3,92 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 3,55 Proc. HO) verliert. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 186).

	Bei 200°.		Frisch.
$2C^8H^2O^8$	228	23,33	
KO	47,1	4,82	4,83
3 BiO^3	702	71,85	71,07
$KO,3BiO^3,2C^8H^2O^8$	977,1	100,00	

Also bei 100° $C^8H^4(K,BiO^2)O^{12} + C^8H^4(2BiO^2)O^{12}$, bei 200° $C^8H^2KBiO^{12} + C^8H^2Bi(BiO^2)O^{12}$. Kr.

Tartersaures Zinkoxyd. — a. *Viertel.* — Kocht man Tartersäure mit Zink und überschüssiger Kalilauge, so scheidet Salpetersäure aus der Lösung das viertelsaure Zinksalz, welches man durch Wiederlösen in Kalilauge und Fällen mit Salpetersäure reinigt. Verliert zwischen 100 und 200° kein Wasser. Löst sich nicht in wässriger Tartersäure, nicht in salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 193).

	Bei 100 bis 200°.		Frisch.
8 C	48	16,84	16,46
3 H	3	1,05	1,16
4 ZnO	162,4	56,85	56,50
9 O	72	25,26	25,88
$C^8H^2Zn^4O^{12} + Aq$	285,4	100,00	100,00

b. *Halb.* — 1. Scheidet sich bei stundenlangem Kochen von Tartersäure mit Zink als lockeres Pulver aus, welches bei 100° 37,9 Proc. Oxyd hält (Rechn. für $C^8H^4Zn^2O^{12}$ = 38,08 Proc. ZnO) und sich nicht in Salmiak und Essigsäure löst. Frisch. — 2. Tartersäure fällt aus essigsaurem Zinkoxyd weisses Krystallmehl, welches neben Vitriolöl die Formel $C^8H^4Zn^2O^{12} + 4Aq$ besitzt. Schiff.

Tartersaures Zinkoxyd-Ammoniak. — Die conc. Lösung des vorigen Salzes in Ammoniakwasser gesteht zum dicken Kleister, die verdünntere klare trübt sich beim Kochen zum Brei, welcher neben

Vitriolöl zur durchscheinenden Masse austrocknet = $C^8H^4Zn^2(NH^3)^2O^{12}$ + 2(ZnO,HO), bei 160° 2 At. Wasser nebst 1 At. Ammoniak, den Rest des Ammoniaks selbst bei 200° noch nicht ganz verliert. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 146).

Die mit Tartersäure versetzten Zinksalze werden durch kohlensaures Natron nur unvollständig gefällt. Grothe. — So auch die *Kadmiumsalze.* S. auch oben.

Tartersaures Antimon-Kadmiumoxyd. — Man fällt ein Kadmiumoxydsalz mit Brechweinstein. Weisser Niederschlag, welcher bei 100° 4,84 Proc., bei 200° 9,7 Proc. Wasser verliert. Schiff (*Ann. Pharm.* 104, 328).

			Schiff.
$C^8H^2O^{12}$	146	39,78	
Cd	56	15,26	15,13
Sb	129	35,15	34,70
4 HO	36	9,81	9,70
$C^8H^4Cd(SbO^2)O^{12} + 2Aq$	367	100,00	

Das getrocknete Salz, $C^8H^2CdSbO^{12}$, ist unverändert ein tartersaures, in welchem das Antimon 3 At. Wasserstoff ersetzt. Schiff.

Tartersaures Zinnoxydul. — $C^8H^4Sn^2O^{12}$. Man giesst in kochende wässrige Tartersäure eine conc. Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure, bis die Flüssigkeit anfängt Krystalle abzusetzen. — Säulen mit rectangulärer Basis, welche sich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in wässriger Tartersäure lösen, welche Lösung nicht durch Ammoniak gefällt wird. Bouquet (*N. J. Pharm.* 11, 460; *Ann. Pharm.* 64, 278). Dieselbe Zusammensetzung, wie diese Säulen, zeigt der aus salzsaurem Zinnoxydul durch halbtartersaures Kali gefällte Niederschlag bei 130°; er erleidet beim Erhitzen bis zur Zersetzung der Säure keine Oxydation, auch bildet er beim Uebergiessen mit Ammoniak kein basisches Salz. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 146).

Durch Behandeln von Zinnoxydul mit saurem tartersauren Ammoniak oder Kali werden krystallisirbare Doppelsalze erhalten. Bouquet.

Die neutrale Lösung des tartersauren Zinnoxydul-Kalis färbt sich beim Vermischen mit tartersaurem Wismuthoxyd-Kali gelb, endlich braun, rascher beim Kochen und scheidet bei Concentration braunen Niederschlag ab, welcher eine Verbindung von Wismuthoxydul, BiO^2, Zinnoxyd und Tartersäure ist und bei conc. Lösungen Wismuthmetall beigemengt hält. Der Niederschlag löst sich in alkalischem Wasser mit schön dunkelbrauner Farbe. Schneider (*Pogg.* 88, 45).

Tartersaures Bleioxyd. — a. *Viertel.* — Wird durch Eintropfen von 2 Gr. Tartersäure oder von saurem tartersauren Ammoniak in 300 Gr. kochenden Bleiessig und $1^1/_2$-stündiges Kochen erhalten; bei Anwendung von neutralem tartersauren Ammoniak ist der Niederschlag anfangs bleireicher, aber giebt das überschüssige Oxyd bei längerem Kochen an den entstehenden Bleizucker ab. Krug (*Zeitschr. für gesammte Naturw.* 18, 213). Scheidet sich bei 8- bis 12-stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein als schweres Krystallpulver ab, aus dem anfangs entstandenen $^1/_3$-sauren Salz gebildet.

— Löst sich nicht in Essigsäure, nicht in wässrigem Ammoniaksalz und unterscheidet sich dadurch vom $^1/_2$-sauren Salz. Leicht löslich in Kalilauge und Salpetersäure. K. Frisch (*N. Br. Arch.* 131, 190).

	Bei 110°.		Krug.	Frisch.
8 C	48	8,57	8,45	8,49
2 H	2	0,36	0,49	0,40
4 PbO	446	79,64	79,85	79,35
8 O	64	11,43	11,21	11,76
$C^8H^2Pb^4O^{12}$	560	100,00	100,00	100,00

Aus diesem Salz ist, wie aus dem folgenden, nach dem Trocknen unveränderte Tartersäure zu scheiden. Krug. Frisch.

Erdmann's Salz mit 4 At. Oxyd (V, 418) ist neben Vitriolöl $C^8H^4Pb^2O^{12}$ + 2PbO, also ein basisches Salz, aber verliert bei 130° 3,1 bis 3,3 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 3,1 Proc. HO) und lässt viertelsaures Salz, $C^8H^2Pb^4O^{12}$, als weisses Pulver mit 79,8 Proc. Oxyd. Aus letzterem Salze scheidet Salzsäure unveränderte Tartersäure. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 145).

b. *Drittel.* — Beim Vermischen von 4 At. Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. Tartersäure fallen in der Kälte Flocken mit 62,83 Proc. Bleioxyd nieder, welche also das halbsaure Salz sind; aber erhitzt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er rasch krystallisch, hält dann, je nach der Dauer des Erhitzens, 69,77 bis 70,72 Proc. Bleioxyd. Krug. Kocht man Bleizucker mit Weinstein wie zur Darstellung von a, aber nur 3 bis 4 Stunden, so hält der Niederschlag 72,7 Proc. Bleioxyd; er giebt an Essigsäure und an Ammoniaksalze kein halbsaures Salz ab. Frisch.

	Bei 100°.		Frisch.
8 C	48	10,49	10,39
3 H	3	0,65	0,70
3 PbO	334,5	73,12	72,87
9 O	72	15,74	16,04
$C^8H^3Pb^3O^{12}$	457,5	100,00	100,00

c. *Halb (Neutrales).* — Der durch salpetersaures Bleioxyd im Seignettesalz erzeugte Niederschlag löst sich im überschüssigen Fällungsmittel; aus den kochend vermischten klaren Lösungen scheiden sich beim Erkalten glänzende feine Krystalle von tartersaurem Bleioxyd. Liebig (*Ann. Pharm.* 113, 10). — Das halbsaure Salz verliert bei 200° kein Wasser. Fremy (*Ann. Pharm.* 78, 324).

Die Bleioxydsalze bleiben bei Gegenwart von Tartersäure durch kohlensaures, phosphors., pyrophosphors., arsens. und bors. Natron fällbar. Grothe.

Tartersaures Thalliumoxydul. — a. *Halb.* $C^8H^4Tl^2O^{12}$. Mit kohlensaurem Thalliumoxydul neutralisirte wässrige Tartersäure bildet nach dem Verdunsten zum Syrup in einigen Tagen gut ausgebildete Krystalle, anscheinend des viergliedrigen Systems. Sie reagiren alkalisch, sind frei von Krystallwasser und halten 73,74 Proc. Thallium (Rechn. = 73,91 Proc. Tl). Carstanjen (*J. pr. Chem.* 102, 140). Luftbeständig, Carstanjen, schwärzt sich allmählich an der Luft und zerfliesst. Kuhlmann. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist.

b. *Einfach.* $C^8H^5TlO^{12}$. — Platte Säulen, welche aus dem halbsauren Salze durch freie Tartersäure gefällt werden. Kuhlmann. (*Ann. Pharm.* 126, 77). Gestreifte Säulen des 2-gliedrigen Systems. v. Lang (*Wien. Acad. Ber.* 55 (2), 421).

Tartersaures Antimon-Thalliumoxydul. — Durch Erwärmen von Antimonoxyd mit saurem tartersauren Thalliumoxydul. Leicht lösliche Nadeln, welche in der Wärme verwittern. Kuhlmann.

Mit Tartersäure versetzte *Eisenoxydul-* und *Eisenoxydsalze* werden nicht durch Ammoniak, unvollständig oder nicht durch kohlensaures Natron, vollständig durch phosphors., pyrophosphors., arsens., borsaures Natron gefällt. Grothe.

Tartersaures Rubidiumoxyd-Eisenoxyd. — Kocht man wasserfreies Eisenoxyd mit wässrigem sauren tartersauren Rubidiumoxyd, so setzt die gelbe Lösung das Doppelsalz ab. — Schöne goldgelbe Krystalle des zweigliedrigen Systems mit hemiëdrischen Flächen. Grandeau (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 233).

Tartersaures Eisenoxyd-Kali (V, 421). — Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 143) berechnet für Wittstein's Salz *e* (V, 424) die Formel $C^8H^2KFe^2O^6$, welche 19,5 Proc. KO, 33,2 Fe^2O^3, 47,3 Säure verlangt, und das Salz als $^1/_4$-sauer (mit Fe^2 für 3 At. H) erscheinen lässt.

Tartersaures Nickeloxydul-Kali (V, 425). — Die durch Erwärmen von kohlensaurem Nickeloxydul mit feingeriebenem Weinstein entstehende schön grüne Lösung zerlegt sich beim Kochen unter Ausscheidung einer grünen Gallerte, aber unter 50° verdunstet lässt sie ein durchsichtiges sehr süsses grünes Gummi und beim Verdunsten neben Vitriolöl ein apfelgrünes Krystallpulver, welches an der Luft verwittert und sich völlig in Wasser löst. Fabian (*Ann. Pharm.* 103, 248).

	Krystallpulver bei 110°.		Fabian.
$C^8H^4O^{10}$	132	60,94	
KO	47,2	21,79	20,9
NiO	37,4	17,27	16,8
$C^8H^4KNiO^{12}$	216,6	100,00	

Tartersaures Kupferoxyd-Ammoniak. — $C^8H^4Cu^2O^{12} + 4NH^3$. — Die leicht erfolgende Lösung von tartersaurem Kupferoxyd in Ammoniak lässt beim Verdunsten ein luftbeständiges hartes Glas, welches süss und metallisch schmeckt und sich leicht in Wasser löst. Hält 28,54 Proc. Kupferoxyd (Rechn. 28,57 Proc. CuO), verliert bei 100° die Hälfte, bei 150° alles Ammoniak, 24,2 Proc. betragend. H. Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 46).

Tartersaures Kupferoxyd löst sich leicht in *Aethylamin* zur dunkelblauen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten ein dem vorigen ähnliches, aber zerfliessliches Salz lässt. Schiff. — Mit Tartersäure gemischte Kupferoxydsalze werden nicht durch Ammoniak und kohlensaures Natron, unvollständig durch pyrophosphors., aber vollständig durch phosphors., arsens. und bors. Natron gefällt. Grothe.

Tartersaurer Harnstoff. — $2C^2N^2H^4O^2,C^8H^6O^{12}$. Sechsseitige Säulen des zweigliedrigen Systems, nach oben begrenzt durch ein

hemiëdrisches Octaëder und ein Doma der Makrodiagonale. Winkel der Säule = 70°44'. LOSCHMIDT (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 656).

Ueber *tartersaures Stannsesquiäthyloxyd* s. (*Suppl.* 499), *tarters. Stannäthyloxyd* (*Suppl.* 489).

100 Th. *Weingeist* von 80 Proc. lösen bei 15° 49 Th. Tartersäure. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 113, 183).

Saures tartersaures mit saurem äpfelsauren Ammoniak. — Lässt man die Lösung beider Salze nach gleichen Aequivalenten in viel warmem Wasser erkalten, so erscheinen zunächst Krystalle von saurem tartersauren Ammoniak, dann Krystalle der Doppelverbindung, endlich schiesst aus der Mutterlauge saures äpfelsaures Ammoniak an. Wendet man ein Gemenge von 2 Th. des sauren äpfelsauren Salzes auf 1 Th. des sauren tartersauren an, so krystallisirt sogleich das Doppelsalz. Es sind schlecht ausgebildete Säulen mit sehr scharfer Spitze oder weisse Warzen. Bei zu wenig Wasser werden Gruppen von Krystallen erhalten, jede aus 2 parallelen 8-seitigen Blättchen des Doppelsalzes und einer eingeschlossenen Tafel von saurem tartersauren Ammoniak bestehend. Die Krystalle lösen sich in 11,8 Th. Wasser von 15°, aber zerfallen theilweis beim Umkrystallisiren, ihr Rotationsvermögen kommt mit demjenigen einer Mischung beider Salze nach gleichen Aequivalenten überein. — Bei Anwendung des *antitartersauren* statt des tartersauren Salzes wird kein Doppelsalz erhalten. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 460).

Mit *Asparagin* vereinigt sich Tartersäure zu guten Krystallen, während Antitartersäure einen unkrystallisirbaren Syrup bildet. PASTEUR.

Tartralsäure oder Bitartrylsäure (V, 434).

$C^{16}H^{10}O^{22} = C^8H^5(C^8H^5O^{10})O^6,O^6$.

FREMY. *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 329; *Ann. Pharm.* 78, 297; *Lieb. Kopp* 1851, 408.

H. SCHIFF. *Compt. rend.* 54, 1075; *Krit. Zeitschr.* 1862, 375; ausführl. *Ann. Pharm.* 125, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 257.

Isoweinsäure von LAURENT u. GERHARDT. S. *Suppl.* 940. Bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von gleichen Atomen Metatartersäure (V, 431) und Tartrelsäure bei 160 bis 170°. Auch die Bildung durch Erhitzen von Tartersäure beruht auf der dabei eintretenden Vereinigung zweier Atome Tartersäure unter Austritt von 2 At. Wasser. SCHIFF.

FREMY erhitzt Tartersäure im Oelbade auf 170°, bis sie mit Kalk ein lösliches Salz bildet, doch nicht bis zur Bildung von Tartralsäure, welche essigsauren Kalk wieder fällen würde. Es gehen dabei ausser Wasser auch Kohlensäure und brenzliche Säuren fort, so dass der Verlust nicht allein maassgebend ist.

Amorphe zerfliessliche Masse, welche 33,3 Proc. C, 3,4 H und 63,3 O hält, also $C^8H^{5\frac{1}{2}}O^{11\frac{1}{2}}$ FREMY. SCHIFF's wahrscheinlichere Formel $C^{16}H^{10}O^{22}$

lässt die Tartralsäure als eine der Lactylomilchsäure (*Suppl.* 617) entsprechende Verbindung erscheinen.

Tartralsäure und ihre Salze gehen beim Aufbewahren nicht in Tartersäure über, wohl aber in Berührung mit Wasser, welches auch Tarteranhydrid durch diese Säure hindurch in Tartersäure überführt. Fremy.

Die *bitartrylsauren Salze* werden durch Vermischen der wässrigen Säure mit essigsauren Salzen und Fällen mit Weingeist, oder auch durch Zusammenschmelzen von tartersauren Salzen mit Tartrelsäure erhalten. Die Salze der Alkalien wurden durch Weingeist als Oel, die übrigen in Flocken gefällt, welche sich zum Harz vereinigen und beim Kneten mit Weingeist krystallisch werden, aber nach dem Abdunsten des Weingeists wieder zum Harz zerfliessen. Sie werden neben Vitriolöl nur bei gleichzeitiger Evacuirung fast wasserfrei erhalten, bei 150 bis 160° gehen sie in saure metatartersaure Salze über.

Das *Barytsalz* ist schwerlöslich, das *Bleisalz* unlöslich in Wasser; *Kalk-* und *Kupferoxydsalz* sind leicht löslich, ersteres fällt *Silbersalze* erst auf Zusatz von Weingeist harzartig. — Mit Bitartrylsäure versetztes *salzsaures Eisenoxyd* wird durch Kalilauge gelbweiss gefällt, der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali mit Orangefarbe. Schiff.

Die Zusammensetzung der bitartrylsauren Salze ist nach Schiff:

		Oxyd berechnet.	Schiff.
Barytsalz	$C^{16}H^8Ca^2O^{22}$	37,0	37,2 bis 37,5
Kalksalz	$C^{16}H^8Ba^2O^{22}$	17,5	17,3 „ 17,8
Bleisalz	$C^{16}H^8Pb^2O^{22}$	45,9	46,2 „ 46,8
Kupfersalz	$C^{16}H^8Cu^2O^{22}$	23,2	23,1 „ 23,4
Silbersalz	$C^{16}H^8Ag^2O^{22}$	46,8	46,6

Fremy, welcher im bei 120° getrockneten Kalksalz 23,6 und 23,8 Proc. Kalk, in dem durch Bleizucker gefällten Bleisalze 55 und 55,2 Proc. Oxyd fand, gibt die Formeln $C^8H^4O^{10},1^1/_2CaO$ oder $1^1/_2PbO$, auch Schiff fand wegen Gehalt seiner Säure an Metatartersäure ein Mal 24,4 Proc. Kalk.

Tartrelsäure (V, 436).

$C^8H^4O^{10} = C^8H^4O^6,O^4$.

Fremy. *N. Ann. Chim. Phys.* 31, 129. — H. Schiff. *Ann. Pharm.* 125, 140.

Isotartridsäure oder *lösliche wasserfreie Weinsäure.* Vergl. *Suppl.* 940.

Die in Wasser löslichen, durch Weingeist als Oel fällbaren Salze der Alkalien gehen rasch in tartralsaure Salze über, dagegen bildeten die unlöslichen Salze des Kalks, Baryts und Kupferoxyds sogleich metatartersaure Salze, ohne vorher tartralsaure zu erzeugen. — Die tartrelsauren Salze zeigen nachstehenden Oxydgehalt:

		Oxyd berechnet.	Schiff.
Barytsalz	$C^8H^3BaO^{10}$	38,3	38,1
Kalksalz	$C^8H^3CaO^{10}$	18,6	18,7
Bleisalz	$C^8H^3PbO^{10}$	47,6	47,4
Kupfersalz	$C^8H^3CuO^{10}$	24,5	24,8

Fremy, welcher bei seiner Formel $C^8H^5O^{11}$ (für Tartrelsäure, nicht für Tartralsäure) beharrt, führt für dieselbe an, dass sich Tartrelsäure nicht ohne

Gewichtsverlust, sondern unter Bildung von Wasser und saurem Dampf in Tarteranhydrid verwandele, auch bilde in absolutem Weingeist gelöste Tartrelsäure mit trocknem Ammoniakgas kein Amid, sondern 2-fach-tartrelsaures Salz, welches aus Kalksalzen unlöslichen tartrelsauren Kalk fälle.

Das Kalksalz ist nach Fremy im Vacuum $C^8H^4CaO^{11} + Aq$ mit 15,7 Proc. CaO, 27,7 C, 3,5 H, bei 120° verliert es 5 Proc. = 1 At. Wasser und wird zu $C^8H^4CaO^{11}$ mit 17,13 Proc. CaO, 30,57 C, 2,4 H.

Tarteranhydrid (V, 438). $C^8H^4O^{10} = C^8H^4O^8,O^2$. — In absolutem Weingeist vertheiltes Tarteranhydrid wird durch Ammoniakgas nicht verändert. Fremy. — Bildet beim Erhitzen mit *Essiganhydrid* auf 100° einen gelben Syrup = *essigsaure Tartersäure*, welche sich bei 130° unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt. Schützenberger (*Compt. rend.* 53, 538; *Chem. Centr.* 1862, 207).

* Tarterformester (V, 441).

$$C^{12}H^{10}O^{12} = 2C^2H^3O,C^8H^4O^{10}.$$

Demondesir. *Compt. rend.* 33, 227; *Ann. Pharm.* 80, 301; *Lieb. Kopp* 1851, 514.

Wird wie Aepfelformester erhalten und gleicht diesem. Bildet mit weingeistigem Ammoniak Tartraminformester und Tartramid.

*Tartervinester (V, 445).

$$C^{16}H^{14}O^{12} = 2C^4H^5O,C^8H^4O^{10}.$$

Demondesir. *Compt. rend.* 33, 327. — Schiff. *Ann. Pharm.* 125, 139. — Wislicenus. *Ann. Pharm.* 129, 184. — Grote. *Ann. Pharm.* 130, 202. — Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 147.

Wie Aepfelformester zu erhalten. Demondesir. — Man setzt mit Salzsäure gesättigte weingeistige Tartersäure einige Tage dem directen Sonnenlichte aus, mischt 3 bis 4 Maass Aetherweingeist zu, neutralisirt das Gemenge mit kohlensaurem Baryt, destillirt vom Filtrat so lange ab, bis der Siedpunkt auf etwa 90° gestiegen ist und trocknet den Rückstand im Wasserbade. — Dickes Oel, ohne Geruch und von schwach säuerlichem Geschmack. Nicht flüchtig. Schiff.

Wird durch weingeistiges *Ammoniak* in Tartramid, durch wässriges in tartraminsaures und tartersaures Ammoniak verwandelt, bei lang dauernder Einwirkung des wässrigen Ammoniaks wird nur tartersaures Salz erhalten. Grote. — *Natrium* entwickelt aus Tartervinester, besonders wenn derselbe mit 5 bis 6 Maass Benzol verdünnt ist, 1 At. Wasserstoff durch Bildung einer Verbindung, welche beim Verdunsten als amorphe zerreibliche Masse bleibt, an der Luft feucht und klebrig wird, mit Wasser zusammengebracht alkalisch reagirt und mit Iodvinafer ein Oel, wohl Aethylotartervinester, bildet. Erhitzt man weiter mit mehr Natrium, so überzieht sich dasselbe mit einer Gallerte, welche die weitere Einwirkung hemmt. Perkin (*Chem. Soc.* (2) 5, 154). — Wird durch *Chloracetyl* in (Acetylo-, Perkin, und) Bia-

cetylotartervinester, Wislicenus, durch *Chlorsuccinyl* in Succinylotartervinester verwandelt. Perkin. — Bildet beim Erhitzen mit *Isotartridsäure* (= Tartrelsäure) Bitartrylvinester. Schiff.

* Tartral- oder Bitartrylvinester (V, 445).

$C^{24}H^{18}O^{22} = 2C^4H^5O,C^{16}H^8O^{20}$.

H. Schiff. *Ann. Pharm.* 125, 139.

Wird durch 1-tägiges Erhitzen von Tartervinester mit dem gleichen Atom Tarteranhydrid auf 120° erhalten und durch wasserfreien Aether dem Product entzogen. — Dicker Syrup, fettartig und durchscheinend, auch in der Kälte nicht krystallisch. Geruchlos. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether; die wässrige Lösung bildet beim Stehen Weintartersäure, beim Kochen mit Kali Weinstein.

* Tarterallylester (V, 445).

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 292; *Ann. Pharm.* 100, 360.

Éther allyltartrique. — Aus tartersaurem Silberoxyd und Iodallylafer wird ein neutraler nicht flüchtiger Syrup erhalten, welcher sich in Aether löst und rasch mit Alkalien zersetzt.

* Erythrotartersäure (V, 445).

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 84.

Wird aus Erythroglucin und Tartersäure (etwa nach VII, 805) durch Erhitzen auf 100° erhalten. — Das Kalksalz verliert bei 110° 16,8 Proc. Wasser.

	Kalksalz bei 110°.		Berthelot.
64 C	384	29,20	30,7
47 H	47	3,57	4,2
9 Ca	180	13,68	12,5
88 O	704	53,55	52,6
$C^{64}H^{41}Ca^9O^{82} + 6Aq$	1315	100,00	100,0

So nach O. Hesse (*Chem. Centr.* 1861, 353); die Formel ist nach der Gleichung $2(C^8H^{10}O^8) + 6(C^8H^6O^{12}) = C^{64}H^{50}O^{82} + 6HO$ gebildet. Berthelot's Formel $C^{44}H^{35}O^{56}$ setzt für Erythroglucin die Formel $C^{12}H^{15}O^{12}$ voraus.

* Nitrotartersäure (V, 445).

$C^8N^2H^4O^{20} = C^8X^2H^4O^6,O^6$.

Des:aignes. *Compt. rend.* 34, 731; *Ann. Pharm.* 82, 362; *Lieb. Kopp* 1852, 475. — *N. J. Pharm.* 32, 45; *Lieb. Kopp* 1857, 306.

Nitroweinsäure. Salpetersaure Tartersäure = $C^4H^2,2(O^2NO^4) - 2(C^2O^4H)$.

Man löst fein gepulverte Tartersäure in $4^1/_2$ Th. rauchender Salpetersäure, schüttelt die Lösung mit ihrem Maass Vitriolöl, wodurch sie zum Kleister erstarrt und befreit denselben durch Ausbreiten auf porösen Platten von der meisten Schwefelsäure. Die zurückbleibende leichte weisse seidenartige Masse kann durch Auf-

lösen in kaum lauwarmem Wasser und Erkälten der Lösung auf 0^0 umkrystallisirt werden, ihre Lösung in absolutem Weingeist ist haltbarer und lässt bei freiwilligem Verdunsten zuweilen ansehnliche Säulen, welche nach CHAUTARD optisch activ sind.

Die *wässrige* Lösung der Säure entwickelt bei wenig über 0^0 Gasblasen, aus Stickoxyd und Kohlensäure bestehend, und lässt, wenn sie nach dem Aufhören der Gasentwicklung unter 30^0 eingeengt wird, Tartronsäure (*Suppl.* 679) mit wenig Oxalsäure; wird sie statt dessen auf $40—50^0$ erwärmt, so entweichen reichliche Mengen Kohlensäure, worauf beim Einengen nur Oxalsäure bleibt. — Die mit Ammoniak neutralisirte Säure lässt beim Erwärmen mit *Hydrothion-Ammoniak* Gase entweichen, scheidet Schwefel aus und bildet Tartersäure.

Die Säure bildet ein *neutrales Ammoniaksalz*, welches durch Neutralisiren bei 0^0 erhalten wird; ein in glänzenden Säulen anschiessendes *saures Ammoniaksalz*, $C^8X^2H^3(NH^4)O^{12}$, welches durch allmählich zugesetztes Ammoniak aus der (weingeistigen?) Lösung gefällt wird. — Ihre Lösung fällt essigsaures *Kali* krystallisch, erzeugt mit essigsaurem *Kalk* erst nach einiger Zeit Krystalle, so auch mit *Silbersalpeter*, wobei das Silbersalz $C^8X^2H^2Ag^2O^{12} + 2Aq$ gebildet wird. Sie fällt Bleiessig und *salpetersaures Quecksilberoxydul* flockig.

* Tartramid (V, 445).

$$C^8N^2H^8O^8 = C^8H^4Ad^2O^6,O^2.$$

DEMONDESIR. *Compt. rend.* 33, 227; *Ann. Pharm.* 80, 301; *Lieb. Kopp* 1851, 514.

PASTEUR. *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 445; *Lieb. Kopp* 1853, 416.

K. GROTE. *Ann. Pharm.* 130, 202; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 462; *Lieb. Kopp* 1864, 392.

Man sättigt weingeistigen Tartervinester mit trocknem Ammoniakgase und reinigt die beim Erkalten erscheinenden Nadeln durch Umkrystallisiren. GROTE.

Zweigliedrige Combinationen zweier Säulen, eines rechten Tetraëders und eines Doma. Die hemiëdrische Form tritt sehr selten an den aus Wasser angeschossenen Krystallen, fast immer auf bei Zusatz von Ammoniak zur krystallisirenden Lösung. — Rechtsdrehend, $[\alpha]j = 133^09$. PASTEUR.

Vereinigt sich nicht mit *Mineralsäuren*. — Die conc. wässrige Lösung nimmt in der Wärme *Quecksilberoxyd* auf und scheidet beim Erkalten Krystallkrusten mit 49,9 Proc. Quecksilber aus, welche sich nicht in Wasser, leicht in Salzsäure lösen. Sie bilden beim Erhitzen mit Iodvinafer keine dem Aethylacetamid entsprechende Verbindung. — Tartramid reducirt *Silberoxyd*. GROTE.

Vereinigt sich leicht mit *Malamid* zu schönen durchsichtigen Krystallen, welche sich bei 20° in 5,55 Th. Wasser lösen und Rechtsdrehungsvermögen zeigen, [*a*]j = 43°02. Pasteur.

* Tartraminsäure (V, 445).

$C^8NH^7O^{10} = C^8H^5AdO^6,O^4$.

Grote. *Ann. Pharm.* 130, 202.

Ein Gemenge von Tartervinester mit wässrigem Ammoniak lässt beim Verdunsten weiches efflorescirendes tartersaures Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem Ammoniak anschiessen. Indem man die letzteren aussondert, mit Chlorcalcium und Kalkwasser vermischt hinstellt, erscheinen Krystalle von tartraminsaurem Kalk, aus denen man die Säure durch Ausfällen mit Oxalsäure, Digeriren mit Bleioxydhydrat, Ausfällen des Bleis mit Hydrothion und Verdunsten gewinnt.

Die so erhaltene Säure ist ein unkrystallisirbarer Syrup, während Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 454) als Tartraminsäure Krystalle beschreibt, welche Demondesir aus tartraminsaurem Kalk erhalten habe. Es sind Krystalle des 2-gliedrigen Systems (Fig. 73 ohne m, die Octaëderflächen in hemiëdrischer Ausbildung zu denken). u : u = 107°34′; i : i = 107°54′; y : y (oben) = 53°25′; Tetraëderfläche: u = 157°36′.

Tartraminsaurer Kalk. — Grosse Tetraëder, welche sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen. — Verliert bei 100° 23,62 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 24,3 Proc. HO).

		Krystalle.		Grote.
8	C	48	21,62	21,47
	N	14	6,31	6,39
12	H	12	5,41	5,37
	Ca	20	9,01	9,30
16	O	128	57,65	57,47
$C^8NH^6CaO^{10}+6Aq$		222	100,00	100,00

Barytsalz. — $C^8NH^6BaO^{10} + 8Aq$. Aus der Säure und kohlensaurem Baryt werden Krystallkrusten erhalten, welche bei 100° 14,2 = 4 At. Wasser (Rechn. = 12,5 Proc. HO) verlieren und bei 150° wasserfrei werden.

Bleisalz. — Die mit Bleioxydhydrat neutralisirte wässrige Säure lässt beim Einengen ein basisches Salz mit 61,81 Proc. Blei fallen. Ein anderes basisches Salz mit 68,64 Proc. Blei ($C^8NH^4Pb^3O^{10}$ = 68,0 Proc. Pb) wird aus dem Kalksalz durch ammoniakalischen Bleizucker gefällt. Grote.

* Acetylotartervinester (V, 445).

$C^{20}H^{16}O^{14} = 2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$.

Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 145.

Bildet sich beim Vermischen von Tartervinester mit dem gleichen Atom Chloracetyl, wobei Salzsäuregas entweicht, und wird wie Succinylotartervinester gereinigt.

Farbloses Oel von Baumöldicke und sehr bitterem Geschmack. Neutral, schwerer als Wasser. Lässt beim Erhitzen Essigsäure, dann gegen 287° ein Oel übergehen, während Kohle bleibt.

			Perkin.
20 C	120	48,38	48,17
16 H	16	6,45	6,62
14 O	112	45,17	45,21
$2C^4H^5O,C^{12}H^6O^{12}$	248	100,00	100,00

Wird durch kochendes *Ammoniakwasser* zersetzt, die Lösung lässt beim Abdampfen einen gelben bitteren Syrup. — Nimmt, besonders nach dem Verdünnen mit Benzol, *Natrium* unter Wasserstoffentwicklung auf und bildet ein durchscheinendes Gummi. — Wird durch *Chlorbenzoyl* unter Entwicklung von Salzsäure angegriffen.

Löst sich etwas in *Wasser* und wird durch Salzlösungen gefällt.

* Biacetylotartersäure (V, 445).

$C^{16}H^{10}O^{16} = C^8H^4(2C^4H^3O^2)O^{12}$.

Pilz. *Wien. Acad. Ber.* 44, (2) 47; *Chem. Centr.* 1861, 769.
Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 151.

Die langsam erfolgende Lösung von Biacetylotarteranhydrid in warmem Wasser lässt beim Verdunsten im Vacuum die Säure als durchscheinendes saures Gummi, welches sich beim Erhitzen ohne Anhydridbildung zerlegt. Es wird durch Kalilauge in Essigsäure und Tartersäure zerlegt, doch zeigt die so erhaltene Tartersäure von der gewöhnlichen abweichende Krystallform. Perkin. S. auch *Suppl.* 962.

Die Säure ist zerfliesslich. Sie bildet einfach- und halbsaure sehr lösliche Salze. Perkin. Diese sind nach Perkin $C^{16}H^9MO^{16}$ und $C^{16}H^8M^2O^{16}$, Pilz gibt dem Natronsalz die Formel $C^{16}H^{10}Na^2O^{20}$, dem Silbersalz $C^{16}H^{11}AgO^{18}$, aber seine Säure könnte Tartersäure enthalten haben, da ihr Natronsalz Chlorbarium fällte. Kr.

Das *halbsaure Kalisalz* bildet zerfliessliche Krystalle, das *einfach-saure* Salz, $C^{16}H^9KO^{16}$, ist ein leicht lösliches, nicht zerfliessliches Krystallpulver, welches sauer reagirt und schmeckt. Hält 14,17 Proc. Kalium (Rechn. = 13,34 Proc. K). Perkin.

Natronsalz. — Das halbsaure Natronsalz ist zerfliesslich. Perkin. Es wird aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Säure in Krystallsternen erhalten. Pilz.

	Berechn. nach Pilz.		Pilz. Bei 100°. Mittel.
16 C	96	32,43	33,24
10 H	10	3,79	3,67
2 Na	46	15,54	15,47
20 O	160	48,64	47,62
$C^{16}H^{10}Na^2O^{20}$	312	100,00	100,00

Ein *einfach-saures* Natronsalz wird nicht erhalten. Pilz.

Barytsalz. — Scheidet sich aus der zum Syrup eingeengten Lösung beim Stehen in feinen langen zerfliesslichen Nadeln. Perkin.

	Bei 100°.		Perkin.
16 C	96	26,01	25,88
8 H	8	2,17	2,34
2 Ba	137	37,12	36,93
16 O	128	34,80	34,85
$C^{16}H^8Ba^2O^{16}$	369	100,00	100,00

Kalksalz. — $C^{16}H^8Ca^2O^{16}$. Die zum Syrup eingeengte Lösung trocknet zur zerreiblichen Masse ein, welche an der Luft zerfliesst. Hält 14,94 Proc. Calcium (Rechn. = 14,70 Proc. Ca). Perkin.

Kupferoxydsalz. — $C^{16}H^8Cu^2O^{16}$. Aus der Säure und kohlensaurem Kupferoxyd werden leicht lösliche blaue Krystalle erhalten, welche bei 100° 21,31 Proc. Kupfer halten (Rechn. = 21,48 Proc. Cu). Perkin.

Die löslichen Salze fällen aus *salpetersaurem Quecksilberoxydul* eine in Essigsäure lösliche Gallerte.

Das *Silberoxydsalz* wird durch Schütteln der Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd erhalten und scheidet sich aus der eingeengten Lösung als Krystallmagma, sehr löslich in Wasser und wenig lichtempfindlich. Perkin. Pilz.

	Ber. nach Pilz.		Pilz.		Oder?	
16 C	96	26,75	26,72	16 C	96	28,15
11 H	11	3,06	2,44	9 H	9	2,63
Ag	108	30,08	32,84	Ag	108	32,26
18 O	144	40,11	38,00	16 O	128	37,53
$C^{16}H^{11}AgO^{18}$	359	100,00	100,00	$C^{16}H^9AgO^{16}$	341	100,00

* Biacetylotarteranhydrid (V, 445).

$C^{16}H^8O^{14} = C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$.

Rochleder u. Ballik. *Wien. Acad. Ber.* 29, 26; *J. pr. Chem.* 74, 26; *Chem. Centr.* 1858, 461; *Lieb. Kopp* 1858, 247.

Pilz. *Wien. Acad. Ber.* 44, (2) 47; *J. pr. Chem.* 84, 231; *Chem. Centr.* 1861, 769; *Répert. chim. pure* 4, 188; *Lieb. Kopp* 1861, 368.

Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 149.

Bildung. Beim Erhitzen von Tartersäure mit Chloracetyl. $C^8H^6O^{12} + 4C^4H^3ClO^2 = C^{16}H^8O^{14} + 4HCl + C^8H^6O^6$ (Essiganhydrid). Pilz.

Man erhitzt feingepulverte Tartersäure mit 4 At. = 2,1 Th. Chloracetyl am Rückflusskühler im Wasserbade, bis eine Lösung entstanden ist, aus welcher man überschüssiges Chloracetyl und Essigsäure im Kohlensäurestrome austreibt. Die beim Erkalten krystallisch erstarrende Masse wird durch Austrocknen auf porösem Thon, besser durch Sublimation im Kohlensäurestrom nicht über 140° gereinigt. Reines Chloracetyl wirkt weniger gut, wie solches mit Chlorphosphor. Pilz.

Eigenschaften. Dünne weisse Nadeln (nach Pilz des 2- und 1-gliedrigen Systems), welche bei 126 bis 127°, Perkin, bei 135°,

Pilz, schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimiren und gegen 250° unter theilweiser Zersetzung kochen, wobei die Augen reizender Dampf und Essiganhydrid übergehen und Kohle bleibt. — Anfangs geschmacklos, erst bei längerem Verweilen auf der Zunge schwach sauer. Pilz.

			Pilz.		Perkin.
			Kryst.	Sublimirt.	
16 C	96	44,44	43,65	44,44	44,36
8 H	8	3,70	4,06	3,82	3,95
14 O	112	51,86	52,29	51,74	51,69
$C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$	216	100,00	100,00	100,00	100,00

Löst sich langsam in warmem *Wasser* zu Biacetylotartersäure. Perkin. — Die Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade viel Essigsäure entweichen und einen farblosen Syrup zurück, welcher sehr langsam krystallisch wird und bei 100° im Kohlensäurestrom unter Entweichen von Essigsäure endlich in Tartersäure übergeht. Pilz. — Verschluckt *Ammoniakgas* unter Wärmeentwicklung, färbt sich gelb und bildet ein weisses ammoniakhaltiges Sublimat, beim Erwärmen wird der Rückstand zur hygroskopischen braunen blasigen Masse. Pilz. — Wird durch heisse verdünnte *Kalilauge* in Essigsäure und Tartersäure zerlegt. Pilz. So scheint auch Kochen mit wässrigem Bleizucker oder Bleiessig zu wirken.

Das Anhydrid löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, sehr wenig in *Terpenthinöl*. Pilz. Löst sich in *Benzol* und in *Essiganhydrid*, daraus in Nadeln krystallisirend. Perkin.

*Biacetylotartervinester (V,445).

$C^{24}H^{18}O^{16} = 2C^4H^5O,C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$.

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 129, 184.
Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 147.

Biaethylbiacetylotartrat. — Vermischt man Tartervinester mit 2 oder mehr At. Chloracetyl und erhitzt, nachdem die erste Einwirkung vorüber, kurze Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so gesteht das Product beim Reinigen zur Krystallmasse, welche man presst und aus Wasser oder aus Weingeist umkrystallisirt.

Wasserhelle stark lichtbrechende Säulen des ein- und eingliedrigen Systems, aus Wasser werden sehr lange dünne Nadeln erhalten. S. Wislicenus' Messungen. Geruchlos, schmeckt schwach aber anhaltend bitter. — Schmilzt bei 63°5 (67° Perkin) und erstarrt bei 54° strahlig krystallisch, doch bleibt in Capillarröhren oder in reinen und glatten Gefässen die Masse auch bei niedriger Temperatur flüssig und gesteht dann bei Berührung mit einem Krystall rasch unter Freiwerden von Wärme. Corr. Siedpunkt = 288°5 bei 0,7267 M. Druck. Wislicenus. Kocht fast unzersetzt bei 294 bis 298°. Perkin.

			Wislicenus. Mittel.	Perkin. Mittel.
24 C	144	49,65	49,87	49,86
18 H	18	6,20	6,12	6,41
16 O	128	44,15	44,01	43,73
$2C^4H^5O,C^{16}H^8O^{14}$	290	100,00	100,00	100,00

Wird durch anhaltendes Kochen mit *Wasser* etwas zersetzt, kochende *Kalilauge* bildet essigsaures und tartersaures Salz. Wislicenus. Die Lösung in kaltem *Ammoniakwasser* hält nach Tagen noch viel unveränderten Ester; die Lösung in Benzol entwickelt mit *Natrium* kaum Wasserstoff. Perkin.

Löst sich etwas in kaltem *Wasser*, diese Lösung trübt sich auf Zusatz von Kochsalz und lässt den Ester auskrystallisiren. Kochendes Wasser löst mehr und setzt beim Erkalten Krystalle ab. — Löst sich sehr leicht in *Aether* und in kochendem, etwas weniger in kaltem *Weingeist*, welche Lösung durch Wasser gefällt wird. Wislicenus. Perkin.

* Succinylotartervinester (V, 445).

$C^{40}H^{30}O^{28} = 4C^4H^5O,C^{16}H^6(C^8H^4O^4)O^{20}$.

Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 143; *Krit. Zeitschr.* 10, 243.

Erhitzt man Tartervinester mehrere Stunden mit $^1/_2$ At. Chlorsuccinyl, so entweicht viel Salzsäuregas, das gebildete Product ist durch Waschen mit Wasser, wässrigem kohlensauren Natron, Auflösen in Aether, Schütteln der Aetherlösung mit trocknem kohlensauren Natron und Verdunsten des Filtrats zu erhalten. — Schwach gelbes sehr dickes neutrales Oel, welches sich beim Destilliren oder beim Erhitzen mit weingeistigem Kali zersetzt; mit Aether und Weingeist mischbar.

			Perkin. Mittel.
40 C	240	48,58	47,75
30 H	30	6,07	5,81
28 O	224	45,35	46,44
$4C^4H^5O,C^{24}H^{10}O^{24}$	494	100,00	100,00

Traubensäure (V, 445).

$C^8H^6O^{12} = C^8H^6O^6,O^6$.

Bei Verarbeitung von rohem Weinstein in Tartersäurefabriken werden häufig kleine Mengen von Traubensäure erhalten, deren kleine weisse Nadeln bei den späteren Krystallisationen auf den derben durchsichtigen Krystallen der Tartersäure einzeln erscheinen. Raffinirter Weinstein liefert keine oder nur sehr wenig Traubensäure, welche daher nicht bei der Fabrikation erzeugt wird, sondern sich fertig gebildet im Weinstein findet. Pasteur (*Compt. rend.* 36, 17). S. auch Kestner (*Compt. rend.* 36, 17). Aus Rothweinen von Bordeaux, welche lange auf Flaschen gelegen hatten, sah Phipson (*Compt. rend.* 62, 230) 1-fach-traubensaures Kali sich abscheiden.

Bildung. 1. Bei der Oxydation von Mannit, Dulcit oder Schleimsäure mit Salpetersäure, CARLET; von Linksfruchtzucker, und neben Tartersäure bei der Oxydation von (Sorbin, DESSAIGNES) Milchzucker, Gummi, Rohrzucker oder Zuckersäure. HORNEMANN. S. das Nähere bei Tartersäure (*Suppl.* 939).

2. Beim Erhitzen von Tartervinester, von rechtstartersaurem oder antitartersaurem Cinchonin (VII, 1645), wobei stets nur ein kleiner Theil der Tartersäure in Traubensäure übergeht, auch durch weitere Zersetzung der Traubensäure inactive Tartersäure entsteht. PASTEUR. — Bei sehr anhaltendem Erhitzen von Tartersäure mit Wasser, Salzsäure oder Schwefelsäure, von inactiver Tartersäure für sich. DESSAIGNES. S. bei Tarters. und inactiver Tarters.

Zersetzungen. Traubensäure spaltet sich in Rechtstartersäure und Antitartersäure, ausser bei der Krystallisation ihres Natronammoniak- und ihres Natronkalisalzes (V, 464): 1. auch noch überall da, wo sich in Berührung der Traubensäure mit optisch activen Substanzen Verbindungen der beiden neu entstehenden Säuren bilden können. So erhält man, indem man wässriges traubensaures Cinchonicin (VII, 1656) oder Chinicin (VII, 1725) krystallisiren lässt, Krystalle von rechtstartersaurem und von antitartersaurem Salz. PASTEUR (*Compt. rend.* 37, 162).

2. Versetzt man wässriges saures traubensaures Ammoniak mit Spuren phosphorsaurer Salze und mit einigen Cubicc. einer gährenden tartersauren Flüssigkeit oder mit Sporen von *Penicillium glaucum*, so geräth die Flüssigkeit bei 30° am anderen Tage in Gährung, bei welcher, indem sich das Penicillium entwickelt, die Rechtstartersäure zerstört wird, aber antitartersaures Ammoniak in Lösung bleibt. PASTEUR (*Compt. rend.* 46, 615; 51, 298).

3. In übersättigten Lösungen von traubensaurem Natronammoniak wird eine Krystallisation von rechtstartersaurem oder eine solche von antitartersaurem Salz erzeugt, je nachdem man einen Krystall des einen oder des anderen Salzes einlegt. So lässt sich leicht die Trennung beider Säuren bewirken. GERNEZ (*Compt. rend.* 63, 843; *J. pr. Chem.* 100, 315).

Traubensäure erzeugt beim Erhitzen mit wässrigem *Hydrobrom* (wie Tartersäure) auf 100 bis 120° viel Gase und etwas Monobrombernsteinsäure. KEKULÉ. — Sie wird durch anhaltendes Kochen mit *Salzsäure* theilweis zu inactiver Tartersäure. DESSAIGNES. — Sie verhält sich gegen *Chloracetyl* der Tartersäure entsprechend. PERKIN.

Verbindungen. Mit Wasser. Neue Messungen der ein- und eingliedrigen Krystalle von RAMMELSBERG s. *Pogg.* 96, 28. — Spec. Gew. = 1,69. BUIGNET. — Die Krystalle lösen sich bei 20° in 4,84 Th. (also löst sich Traubensäure in 5,53 Th.) Wasser. HORNEMANN (*J. pr. Chem.* 89, 299).

Traubensaures Kali. — Neutrales. $C^8H^4K^2O^{12} + 4Aq$. v. Lang (*Wien. Acad. Ber.* 45, (2) 81; *Lieb. Kopp* 1862, 305) beschreibt von denen Pasteur's (V, 448) verschiedene 2- und 1-gliedrige Krystalle mit demselben Wassergehalt, also vielleicht dimorph?

Traubensaures Natron-Kali (V, 449). — Delffs (*Pogg.* 81, 304; *Lieb. Kopp* 1850, 380) erhielt bei Winterkälte dieses Salz in 1- und 1-gliedrigen Krystallen (optisch inactiv in Lösung), doch schoss anfangs Seignettesalz an, dem nur wenig traubensaures Salz anhing. Er nimmt darin 9 At. Wasser an, wofür seine Wasserbestimmung = 27,3 Proc. (Rechn. = 27,65 Proc. HO) spricht, während er den Kali- und Natrongehalt, wie die Formel mit 8 At. Wasser verlangt, zu 16,23 Proc. KO, 11,06 Proc. NaO bestimmte. Rammelsberg (*Pogg.* 96, 37) erhielt rechtstartersaures und antitarters. Salz.

Traubensaures Kadmiumoxyd (V, 455). — Ein halbsaures Salz mit 42,7 Proc. Kadmium ($C^8H^4Cd^2O^{12}$ = 43,0 Proc. Cd) wird aus kohlensaurem Kadmiumoxyd und der wässrigen Säure, ein einfach-saures Salz wird nicht erhalten. Schiff (*Ann. Pharm.* 104, 326).

Traubensaures Thalliumoxydul. — Leicht lösliche anscheinend prismatische Krystallgruppen. Kuhlmann.

Traubensaures Bleioxyd. — Das viertel-saure Salz wird wie das tartersaure (*Suppl.* 951), am besten aus einfach-traubensaurem Ammoniak und kochendem Bleiessig erhalten. Krug (*Zeitschr. ges. Naturw.* 18, 220).

Traubenformester und *-Vinester* werden wie Aepfelformester (*Suppl.* 891) erhalten und gleichen diesem. Demondesir. Traubenvinester verhält sich wie Tartervinester gegen Chloracetyl. Perkin.

* Nitrotraubensäure (V, 463).

$?C^8N^2H^4O^{20} = C^8X^2H^4O^6,O^6$.

Dessaignes. *N. J. Pharm.* 32, 46; *Lieb. Kopp* 1857, 306.

Man trägt völlig entwässerte zerriebene Traubensäure in warme Salpetersäure von 1,55 spec. Gew., giesst von nicht gelöster Säure ab und vermischt die Lösung mit ihrem halben Maass Vitriolöl. Der entstehende Brei wird zwischen porösen Steinen getrocknet, in lauwarmem Wasser gelöst und auf 0^0 erkältet, wo Krystalle erscheinen.

Perlglänzende Säulen, feiner und kürzer als die der Nitrotartersäure. Optisch inactiv. — Die wässrige Lösung entwickelt beim Erhitzen Gas und erzeugt Tartronsäure. Hydrothionammoniak regenerirt Traubensäure. — Die Säure fällt Bleiessig, nicht essigsaures Kali, -Kalk, -Silberoxyd oder Bleizucker. Sie löst sich in absolutem Weingeist ohne Zersetzung und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in kleinen Scheiben.

* Acetylotraubenvinester (V, 463).

$C^{20}H^{16}O^{14} = 2C^4H^5O,C^8H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$.

Perkin. *Chem. Soc.* (2) 5, 148.

Aus Traubenvinester werden durch Erhitzen mit 1 oder mit 2 At. Chloracetyl Monoacetylo- und Biacetylotraubenvinester erhalten, welche Verbindungen denen der Tartersäure entsprechen. — *Monoacetylotraubenvinester* ist ein farbloses Oel, *Biacetylotraubenvinester* krystallisirt in kleinen Nadelbüscheln oder in kurzen glänzenden Säulen von 50°5 Schmelzpunkt, welche nach dem Schmelzen weniger leicht krystallisch gestehen, ohne Veränderung des Schmelzpunkts destilliren und sich leichter als Biacetylotartervinester in Wasser lösen. Hält 49,82 Proc. C, 6,29 H (Rechn. *Suppl.* 963).

* Biacetylotraubenanhydrid (V, 463).

$C^{16}H^8O^{14} = C^8H^2(2C^4H^3O^2)O^{10}$.

GepulverteTraubensäure wird durch Erhitzen mit Chloracetyl langsamer als Tartersäure in bei 126° schmelzendes Biacetylotraubenanhydrid verwandelt, welches schöne Krystalle bildet, 44,12 Proc. C, 3,89H hält (Rechn. *Suppl.* 962). — Es wird durch Wasser in *Biacetylotraubensäure* verwandelt, welche mit Kalilauge Essigsäure und Traubensäure erzeugt und deren unkrystallisirbares Kalksalz 14,33 Proc. Calcium hält (Rechn. 14,7 Proc. Ca). Perkin (*Chem. Soc.* (2) 5, 151).

Antitartersäure (V,464).

$C^8H^6O^{12} = C^8H^6O^6,O^6$.

Ueber Bildung aus Traubensäure s. *Suppl.* 964. — Antitartersäure geht beim Erhitzen ihres Cinchoninsalzes (VII, 1645) theilweis in traubensaures und inactiv tartars. Salz über. Pasteur (*Compt. rend.* 37,162).

Das neutrale *antitartersaure Ammoniak* krystallisirt in denselben Formen wie das tartersaure, aber zeigt Linkshemiëdrie. Auch wird es durch Zusatz von inactivem, leichter von activem neutralen äpfelsauren Ammoniak in von den ersten verschiedene zweigliedrige Säulen mit tetartoëdrisch entwickeltem Octaëder übergeführt, welche das Spiegelbild des rechtstartersauren Salzes sind. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 418).

Antitartersaures Natron-Ammoniak und *Natron-Kali* erhielt Rammelsberg (*Pogg.* 96, 32) in flächenreicheren Krystallen als Pasteur (V, 464), bei denen das Grundoctaëder leicht zu verwechseln ist mit einem zweiten oft stärker entwickelten Octaëder, welches dem Gesetze der Hemiëdrie nicht unbedingt folgt.

Antitartersäure vereinigt sich mit *Asparagin* nicht wie Rechtstartersäure zu Krystallen (*Suppl.* 954), sondern bildet damit einen unkrystallisirbaren Syrup. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 466). —

Eine Verbindung von antitartersaurem mit *saurem äpfelsauren Ammoniak* wird nicht erhalten. S. *Suppl.* 954.

* *Antitartramid.* — Aus Antitartervinester und Ammoniak. Gleicht dem Tartramid völlig, bis auf die entgegengesetzte Lage der hemiëdrischen Flächen. — Linksdrehend, $[\alpha]j = 134^{0}15$.

Vereinigt sich mit activem *Malamid* nach gleichen Atomen zu feinen seidenglänzenden Nadeln, welche sich in weniger als 3 Th. Wasser von 19° lösen und optisch linksdrehend sind, $[\alpha]j = 95^{0}71$. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38 466).

**Antitartraminsäure* krystallisirt wie Tartraminsäure (*Suppl.* 959), aber mit Linkshemiëdrie. Pasteur.

* Nicht zerlegbare Traubensäure (V, 467).

$$C^{8}H^{6}O^{12} = C^{8}H^{6}O^{6},O^{6}.$$

In den nachstehend aufgezählten Fällen werden optisch inactive Säuren von der Zusammensetzung der Traubensäure erhalten, welchen aber die Fähigkeit, sich in Rechtstartersäure und Antitarters. zu zerlegen, entweder fehlt, oder von denen diese Fähigkeit wenigstens nicht nachgewiesen ist. Auch stimmen die Beschreibungen dieser Säuren nicht völlig unter einander.

1. Pasteur's *inactive Tartersäure. Mesoweinsäure* von Dessaignes. — Erhitzt man tartersaures Cinchonin auf 170°, wobei die VII, 1644 und 1645 beschriebenen Veränderungen eintreten, kocht die schwarze Masse mit Wasser aus, fällt nach dem Erkalten mit Chlorcalcium und beseitigt den sogleich niederfallenden traubensauren Kalk, so setzt das Filtrat innerhalb 24 Stunden Krystalle von inact. tarters. Kalk ab. Dieselben werden in gleicher Weise aus traubensaurem oder aus antitarters. Cinchonin erhalten. Pasteur (*Compt. rend.* 37, 162).

Dieselbe Säure wird aus Tartersäure oder Traubensäure durch anhaltendes Erhitzen auf 170 bis 180°, durch 400-stündiges Kochen mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure zu etwa 3 Proc. gebildet. Aber sie geht andererseits, wenn sie selbst der Einwirkung der Hitze (s. unten) unterworfen oder sehr lange mit Salzsäure gekocht wird, wieder theilweis in Traubensäure über. — Man lässt nach dem Kochen mit Salzsäure unveränderte Tartersäure mit etwas Traubensäure auskrystallisiren, verjagt die Salzsäure, neutralisirt zur Hälfte mit Ammoniak und entfernt das saure tartersaure Ammoniak, wo aus dem Filtrat saures inactiv-tarters. Ammoniak anschiesst. Dessaignes.

Auch bei Oxydation von Sorbin (VII, 779), Dessaignes, von Gummi, Hornemann, mit Salpetersäure wird ausser anderen Producten inactive Tartersäure erhalten.

Die Säure krystallisirt *entweder* in *2-fach-gewässerten* rectangulären Tafeln von unregelmässigen Säulen bedeckt, welche an der Luft langsam verwittern, bei 100° 11 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 10,71 Proc. HO) verlieren, *oder* und zwar dann, wenn die entwässerten Krystalle in wenig Wasser gelöst rasch zum Krystallisiren gebracht werden, in wasserfreien derben der Tartersäure ähnlichen Krystallen. — Schmilzt bei 140°, färbt sich unter Gasentwicklung bei 195° und bildet bei der trocknen Destillation Brenztraubensäure. Unterbricht man die Destillation, wenn 1/3 der Säure als Brenztraubensäure fortgegangen ist, so lässt sich aus dem Rückstande spaltbare Traubensäure sondern. Dessaignes.

	Krystalle.		Dessaignes. Mittel.
8 C	48	28,57	28,24
8 H	8	4,76	4,87
14 O	112	66,67	66,89
$C^8H^6O^{12} + 2Aq$	168	100,00	100,00

Die Säure löst sich bei 15° in 4/5 Th. Wasser. — Ihre conc. Lösung wird durch vorsichtig zugesetztes Ammoniak oder essigsaures Kali nicht gefällt. Das einfach-saure Ammoniaksalz bildet schöne flächenreiche Krystalle. — Die wässrige Säure wird nicht durch Gypswasser, aber durch essigsauren Kalk gefällt, welcher Niederschlag sich bald in glänzende Krystalle = $C^8H^4Ca^2O^{12} + 8Aq$ (mit 21,21 Proc., Rechn. = 21,53 Proc. Kalk) verwandelt. Dieses Kalksalz wird aus seiner salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt und verhält sich wie tartersaurer Kalk gegen Kalilauge. — Das Bleisalz, $C^8H^4Pb^2O^{12} + 2Aq$, mit 55,33 Proc. Blei (Rechn. = 55,49 Proc. Pb) bildet glänzende Krystalle. — Die wässrige Säure fällt salpetersaures Quecksilberoxyd nicht, das neutrale Ammoniaksalz fällt nicht Chlorquecksilber, nicht salpetersaures Kupferoxyd, aber scheidet aus Silbersalpeter einen Niederschlag, welcher sich bald in derbe durchscheinende glänzende Krystalle = $C^8H^4Ag^2O^{12} + 2Aq$ mit 4,59 Proc. HO, 56,45 Ag verwandelt (Rechn. = 4,71 Proc. HO, 56,25 Ag). Dessaignes.

Dessaignes (*Par. Soc. Bull.* 1862, 102; *Compt. rend.* 55, 769; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 242; *Lieb. Kopp* 1862, 305. — *Par. Soc. Bull.* 5, 355; *Chem. Centr.* 1864, 350; *Lieb. Kopp* 1863, 381. — *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 34; *Ann. Pharm.* 136, 212; *Lieb. Kopp* 1865, 393).

2. *Traubensäure aus Bibrombernsteinsäure.* — Aus den folgenden bibrombernsteinsauren Salzen: dem Silbersalze, Perkin u. Duppa (*Chem. Soc.* 13, 102; *Ann. Pharm.* 117, 132), Kekulé (*Ann. Pharm.* 117, 124), dem Kalksalze unter Zusatz von Kalk, in kleinerer Menge aus dem Barytsalze durch Kochen mit Wasser. Dieselbe Säure entsteht beim Kochen von monobromäpfelsaurem Kalk mit Kalkwasser. Kekulé.

Die Säure von Perkin u. Duppa ist nach Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 484) Traubensäure mit inactiver Tartersäure. Kekulé fand folgendes:

Die Säure ist äusserlich der Traubensäure ähnlich und krystallisirt wie diese in wasserhaltigen etwas verwitternden Säulen. Sie ist optisch inactiv, aber unterscheidet sich dadurch von der Traubensäure, dass ihr Natronammoniaksalz sowohl wie ihr Cinchonicinsalz nur eine Art von Krystallen liefert. Auch zeigt das aus kochendem Wasser angeschossene Kalksalz einen anderen Wassergehalt, andere Löslichkeit und Krystallform wie traubensaurer Kalk.

Kalksalz. — Die Säure giebt mit Kalksalzen, auch mit Gypslösung, einen weissen Niederschlag, welcher aus viel Wasser krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle sind durchsichtige Würfel, welche bei 180 bis 200° 21,72 bis 23,47 Proc. = 6 At. Wasser verlieren und aus der Lösung des getrockneten Salzes unverändert wiedererhalten werden. Aus ihrer Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak kleine prismatische Krystalle, welche 27,57 Proc. = 8 At. Wasser halten, also jetzt das Aussehen und den Wassergehalt des traubensauren Kalks besitzen, aber auch diese gehen durch Umkrystallisiren wieder in die Würfel mit 6 At. Wasser über. — Die kochend gesättigte Lösung der Würfel setzt beim Erkalten für je ein Liter 0,806 Gramm, die des traubensauren Kalks 0,345 Gr. Salz ab. Kekulé.

	Bei 200°.		Kekulé. Mittel.
8 C	48	25,53	25,34
4 H	4	2,13	2,36
2 Ca	40	21,28	21,34
12 O	96	51,06	50,96
$C^8H^4Ca^2O^{12}$	188	100,00	100,00

Das *einfach-saure Kalisalz* dieser nicht zerlegbaren Traubensäure hält 25,49 Proc. C, 2,80 H, 20,00 Proc. K = $C^8H^5KO^{12}$ (Rechn. = 25,5 Proc. C, 2,65 H, 20,87 K). Perkin u. Duppa. — Das *Barytsalz*, aus der salzsauren Lösung durch essigsaures Natron fällbar, ist ein weisses Pulver, welches bei 200° 5,95 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 5,94 Proc. HO) verliert. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 376; *Lieb. Kopp* 1861, 364).

	Barytsalz bei 200°.		Kekulé.
8 C	48	16,84	16,69
4 H	4	1,40	1,53
2 Ba	137	48,07	48,27
12 O	96	33,69	33,51
$C^8H^4Ba^2O^{12}$	285	100,00	100,00

3. *Traubensäure aus Desoxalsäure.* — Bildet sich bei 8-stündigem Erhitzen von verdünnter wässriger Desoxalsäure, oder von Desoxalvinester mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, wobei Kohlensäure frei wird. Man wend[illegible] 5 bis 6 Gr. Desoxalvinester 120 Gr. Wasser und etwas Säure an, beseitigt die Schwefelsäure durch Baryt, oder die Salzsäure durch Silberoxyd und lässt zuletzt neben Vitriolöl verdunsten. — Durchsichtige Säulen vom Ansehen und dem Verhalten der Traubensäure gegen Kalk- und Gypswasser. Das *saure Kalisalz* ist schwerlöslich und hält 24,70 Proc. Kali. Das *Kalksalz* wird aus der Lösung in Salzsäure durch Ammoniak erst nach einigen Augenblicken und dann krystallisch gefällt, während der durch Kalkwasser in wässriger Desoxalsäure entstehende Niederschlag aus der Lösung in wenig Salzsäure durch Ammoniak sogleich flockig niederfällt. — Das *Bleisalz* ist ein weisses Krystallpulver, bei 100° mit 62,98 Proc. Bleioxyd, das schwere krystallische *Silbersalz* hält im Mittel 59,51 Proc. Silber, 13,12 C und 1,21 H. Löwig (*J. pr. Chem.* 84, 3; *Lieb. Kopp* 1861, 605).

Der bei Darstellung von Desoxalvinester entstehende flüssige Desoxalvinester erzeugt beim Verdunsten mit rauchender Salzsäure gleichfalls eine der Traubensäure isomere Säure, deren Silbersalz 59,50 Proc. Silber hält. Aber diese Säure ist unkrystallisirbar, bildet kein schwer lösliches saures Kalisalz, auch wird ihr durch Kalkwasser gefälltes Kalksalz aus seiner salzsauren Lösung nicht wieder durch Ammoniak gefällt. Löwig.

* *Glycoweinsäure* (V, 467). $C^8H^6O^{12}$. — Versetzt man in 8 Th. Wasser gelöstes Glyoxal in Antheilen mit wässriger Blausäure, 18 Proc. Hydrocyan haltend, so lange der Geruch noch verschwindet, wozu auf 1 At. Glyoxal 2 At. Blausäure nöthig sind, und kocht die entstandene Verbindung mit reinem vder kohlensaurem Natron oder mit Barytwasser, so wird unter Entweichen oon Ammoniak glycoweinsaures Salz erzeugt. (Unter der Annahme, das aus Glyoxal und Blausäure entstandene Product sei $C^4H^2O^4$,$2C^2NH$, nach der Gleichung: $C^8N^2H^4O^4 + 8HO = C^8H^6O^{12} + 2NH^3$.) — Man neutralisirt die braune Flüssigkeit mit Essigsäure, entfärbt mit Thierkohle, fällt mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion. Die Säure wird als zäher saurer Syrup erhalten, in welchem sich neben Vitriolöl zerfliessliche monoklinoedrische Krystalle bilden. Sie verkohlt beim Erhitzen mit Geruch nach verbrennender Tartersäure, löst sich leicht in Wasser und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien. Die Salze der Alkalien, auch das saure Kalisalz sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Weingeist. Sie werden durch salzsauren Kalk und -Baryt weiss amorph gefällt; das Barytsalz, bei 80° = $C^8H^4Ba^2O^{12} + 2HO$, wird beim Erwärmen unter der Flüssigkeit körnig, so auch das entsprechend zusammengesetzte Bleisalz, welches aus der wässrigen Säure durch Bleizucker gefällt wird. Das Silbersalz ist sehr leicht zersetzbar. Schöyen (*Ann. Pharm.* 132, 168).

* Gummisäure (V, 467).

Reichhardt. *Ann. Pharm.* 127, 297; *N. Br. Arch.* 117, 29; *Par. Soc. Bull.* 6, 197; *Lieb. Kopp* 1863, 575.

Bildung. Bei der Oxydation von Traubenzucker mit Kupferoxydkali neben Gummi.

Darstellung. Man vermischt 50 Gr. essigsaures Kupferoxyd mit nicht zu viel überschüssiger Kalilauge, erwärmt auf 60° und fügt, während man die Flüssigkeit nöthigenfalls durch neuen Zusatz von Alkali alkalisch erhält, 10 Gr. oder so viel Traubenzucker zu, wie zur Reduction sämmtlichen Kupferoxyds erforderlich ist. Man filtrirt, neutralisirt mit Essigsäure, fällt die Gummisäure mit Bleizucker, zerlegt den gewaschenen und unter Wasser befindlichen Niederschlag mit Hydrothion, neutralisirt die von Hydrothion befreite wässrige Säure mit Ammoniak, fällt mit salzsaurem Baryt, zerlegt das Barytsalz mit schwach überschüssiger Schwefelsäure und verdunstet die wässrige Säure anfangs bei gelinder Wärme, später neben Chlorcalcium zur Krystallisation.

Eigenschaften. Rhombische Säulen von stark saurem Geschmack.

	Krystalle bei 60°.		Reichhardt.	
6 C	36	29,75	29,6	29,4
5 H	5	4,13	3,9	4,3
10 O	80	66,12	66,5	66,3
$C^6H^5O^{10}$	121	100,00	100,0	100,0

Reichhardt's Formel ist nicht annehmbar, aber eine andere aus seinen Analysen nicht abzuleiten.

Die Säure verliert bei 100° kein Wasser, aber giebt weisse saure Dämpfe aus, bräunt sich bei 130°, schmilzt bei 150° und zerlegt sich unter Aufschäumen und Kochen, wobei der Verlust auf 55 Proc. steigt. Der bei 210° bleibende Rückstand ist nur theilweis in Wasser löslich. Reichhardt. Ihre wässrige Lösung bräunt sich beim Stehen an der *Luft*. Kocht man Gummisäure mit überschüssigem *Barytwasser* oder trocknet man das mit Barytwasser angefeuchtete Barytsalz bei 70 bis 80°, so werden kohlensaures und oxygummisaures Salz gebildet, doch bleibt ein Theil der Säure unverändert. Beyer.

Beyer erhielt diese *Oxygummisäure*, als er die durch Oxydation von Traubenzucker mit Kupferoxydkali erzeugte Gummisäure mit Chlorbarium ausfällte und den, gummisaures Salz und Gummi-Baryt haltenden Niederschlag im Wasserbade trocknete. Die aus dem Barytsalz geschiedene Säure krystallisirt in 6-seitigen Säulen, welche an der Luft und neben Vitriolöl verwittern, bei 130° verkohlen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Die oxygummisauren Alkalien werden durch Chlorcalcium aus essigsaurer Lösung nicht gefällt. Die Krystalle der Säure halten neben Chlorcalcium 20,67 Proc. C, 4,69 H; das krystallische Barytsalz neben Vitriolöl 60,72 Proc. BaO, es verliert bei 100° 1,7 Proc. Wasser; das Silbersalz mit 69,40 Proc. Silberoxyd verpufft beim Erhitzen. Hiernach giebt Beyer die Formeln: Säure $C^4H^5O^{11}$, Barytsalz $C^4H^3Ba^2O^{11}$, Silbersalz $C^4H^3Ag^2O^{11}$, und hält die Verschiedenheit der Säure von der Oxalsäure für erwiesen. Beyer (*Ann. Pharm.* 131, 353; *Lieb. Kopp* 1864, 409).

Gummisäure löst sich sehr leicht in *Wasser*. Ihre leicht zersetzbaren *Salze* entwickeln in der Hitze Geruch nach Caramel.

Barytsalz. — Wird aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung in weissen Flocken gefällt, welche sich nicht in Essigsäure lösen. — Giebt bei 100° saures Wasser aus und hält dann kohlensaures Salz.

	Lufttrocken.		Reichhardt.
6 C	36	12,72	12,4 bis 12,7
6 H	6	2,12	1,9 „ 2,7
11 O	88	31,09	
2 BaO	153	54,07	53,9 „ 54,1
$C^6H^6O^{11},2BaO$	283	100,00	

Kalksalz. — Weisse Flocken, welche sich in überschüssigem Chlorcalcium und in Essigsäure lösen. — Hält lufttrocken 27,53 Proc. Kalk und verliert bei 100° 4,33 Proc. Wasser, also $C^6H^6O^{12},2CaO + Aq$. Reichhardt.

Bleisalz. — Aus wässrigem gummisauren Ammoniak auch nach Zusatz von Essigsäure durch Bleizucker fällbar. Hält lufttrocken 69,80 Proc. Bleioxyd, verliert bei 100° 1,45 Proc. Wasser. Nach Reichhardt $C^6H^7O^{12}$, $3PbO + Aq$.

Silbersalz. — Aus neutralen Lösungen von Gummisäure fällt Silbersalpeter gelben Niederschlag, welcher sich rasch schwärzt, bei 100° kein Wasser abgiebt und bei 135° verpufft.

	Bei 50°.		Reichhardt.	
6 C	36	10,19	10,3	10,4
5 H	5	1,42	1,4	1,4
10 O	80	22,67		
2 AgO	232	65,72	66,6	67,1
$C^6H^5O^{10},2AgO$	353	100,00		

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist.*

Verbindungen, 10 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{10}H^6$.

* Valylen (V, 467).
$C^{10}H^6$.

Reboul. *Compt. rend.* 60, 803; *Ann. Pharm.* 135, 372; *Lieb. Kopp* 1865, 509.

1. Das durch Einwirkung von Brom auf Valerylen entstehende Gemenge von Zweifach- und Vierfach-Bromvalerylen wird durch kochendes weingeistiges Kali lebhaft angegriffen; destillirt man bis zur Trockne und vermischt mit Wasser, so liefert das niederfallende schwere Oel beim Destilliren zwischen 45 und 50° übergehendes Valylen, dem zwischen 125 und 130° Monobromvalerylen und bei 170 bis 175° unverändert gebliebenes Zweifach-Bromvalerylen folgen. — 2. Schüttelt man Monobromvalerylen mit Halbchlorkupfer-Ammoniak, so wird festes dunkelgelbes Valylenkupfer, $C^{10}H^5Cu^2$ gebildet, aus welchem verdünnte nicht überschüssige Salzsäure Valylen scheidet.

Eigenschaften. Leicht bewegliche Flüssigkeit vom Geruch nach Lauch und Blausäure. Kocht gegen 50°.

Vereinigt sich mit *Brom* unter Freiwerden von Wärme zu Krystallen = $C^{10}H^6Br^6$ und zu flüssigen bromärmeren Verbindungen.

Valylenkupfer. — Wird aus weingeistigem Valylen oder Monobromvalerylen durch ammoniakalisches Halbchlorkupfer gefällt und durch rasches Waschen mit ammoniakalischem Wasser und Weingeist gereinigt. — Gelbes Pulver von der Farbe des Dreifach-Schwefelarsens, welches neben $C^{10}H^5Cu^2$ veränderliche Mengen Kupferoxydul oder Halb-Bromkupfer hält. Wird durch Brom mit Flamme, durch rauchende Salpetersäure unter Erglühen zersetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen mit nicht überschüssiger Salzsäure geht Valylen über, dem Wasser und eine schwere chlorhaltige Flüssigkeit folgen, es bleibt ein in Aether lösliches Harz.

Valylen fällt aus ammoniakalischem *Silbersalpeter* weissen, der Kupferverbindung entsprechenden Niederschlag.

Sauerstoffkern $C^{10}H^4O^2$.

Furfurol (V, 467).

$C^{10}H^4O^4 = C^{10}H^4O^2,O^2$.

Stenhouse. *Ann. Pharm.* 74, 278; *Lieb. Kopp* 1850, 511.
Schwanert. *Ann. Pharm.* 114, 63; Ausführl. *Ann. Pharm.* 116, 257; *Lieb. Kopp* 1860, 264.

Bildung. 1. Aus Zucker auch bei der trocknen Destillation neben vielen anderen Producten. S. VII, 685. Völckel. — 2. Aus Kleie auch durch Destillation mit conc. wässrigem Chlorzink. v. Babo (*Ann. Pharm.* 85, 100). — Auch Leinsamenpresskuchen, Mahagonyholz und Cocosnussschalen liefern Furfurol. Stenhouse. Findet sich im Holzessig. Völckel (*Ann. Pharm.* 86, 66).

Lässt man ostindischen Krapp, das Munjeet des Handels, mit schwefelsaurer Thonerde kochen, so wird viel Furfurol entwickelt, welches sich auch bei Darstellung von Garancin durch Kochen von gemahlenem Krapp mit verdünnter Schwefelsäure verflüchtigt. Stenhouse (*Ann. Pharm.* 130, 327).

Darstellung. Durch Destilliren von 100 Th. Kleie mit 100 Th. Vitriolöl und 300 Th. Wasser bis zur Entwicklung von schwefliger Säure werden 3,6 Th., Schulze, 3 Th. Furfurol erhalten. Schwanert. S. Stenhouse' Darstellungsweise (*Ann. Pharm.* 74, 278).

Siedpunkt 166°, spec. Gew. 1,1636 bei 13°5; der früher beobachtete niedrigere Siedpunkt könnte von Aceton herrühren, welches in rohem Furfurol enthalten ist. Stenhouse. S. auch Fucusol.

Als Aldehyd der Brenzschleimsäure (V, 473) zu betrachten. Schwanert.

Zersetzungen. Zu 2 (V, 469). Durch wiederholtes Rectificiren mit Wasser gereinigtes Furfurol verändert sich nicht beim Aufbewahren. Schwanert. — Wird durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit *Silberoxyd* unter Ausscheidung von Metall in brenzschleimsaures

Silberoxyd verwandelt. Schulze. Schwanert. Seine weingeistige Lösung gesteht bei Zusatz von *weingeistigem Kali* zu Krystallen von brenzschleimsaurem Kali, wohl unter gleichzeitiger Bildung des *Brenzschleimalkohols*, $C^{10}H^6O^4$. Ulrich (*Krit. Zeitschr.* 4, 186). — Unter Wasser befindliches Furfurol erwärmt sich beim Eintragen von *Natriumamalgam*, färbt sich braunroth und erzeugt ein rothbraunes Oel, welches sich beim Destilliren zersetzt und wohl durch Zutritt von 2 At. Wasserstoff zu Furfurol entstanden ist. Schmelz u. Beilstein (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 275). — Reines Furfurol wird durch starke *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* zum dunkelbraunen Harz, ohne die V, 469 beschriebene rothe Färbung zu zeigen. Stenhouse.

Furfurol mit 2-fach-schwefligsaurem Natron. — Man schüttelt überschüssiges frisch bereitetes Furfurol mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron, filtrirt die milchig trübe Flüssigkeit und verdunstet das Filtrat neben Vitriolöl zur Krystallisation, wo anfangs 2-fach-schwefligsaures Natron, dann die Furfurolverbindung in weissen Blättern anschiesst. Letztere werden durch Ueberschichten der eingeengten Lösung mit Weingeist leichter erhalten, sie sind durch Waschen mit Weingeist und Pressen zu reinigen. — Fettglänzende farblose oder rothe Blätter. Löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. Schwanert.

			Schwanert.
10 C	60	30,00	29,75
5 H	5	2,50	2,63
Na	23	11,50	11,61
2 S	32	16,00	15,63
10 O	80	40,00	40,38
$C^{10}H^4O^4,HO,NaO,2SO^2$	200	100,00	100,00

Schwanert giebt offenbar irrthümlich die Formel $C^{10}H^3NaS^2O^{10}$.

Anhang zu Furfurol.

* Fucusol (V, 467).

Stenhouse. *Ann. Pharm.* 74, 278; Ausz. *Phil. Mag.* (3) 37, 226; *Pharm. Centr.* 1850, 625; *Lieb. Kopp* 1850, 513.

Aus verschiedenen Seealgen (Fucusarten), aus Sphagnum und Flechten wird, wenn diese Pflanzen mit Schwefelsäure wie zur Darstellung von Furfurol destillirt werden, ein flüchtiges Oel erhalten, Stenhouse's Fucusol, welches nach der Reinigung von beigemengtem Aceton und Anderem wie Furfurol zusammengesetzt ist und wie Furfurol in Verbindungen übergeführt werden kann, welche dem Furfuramid, Furfurin, Thiofurfol, *Pyrofurfurol* ($C^{18}H^8O^4$, V, 470) entsprechen und welche Stenhouse als *Fucusamid, Fucusin, Thiofucusol, Pyrofucusol* bezeichnet. Diese Fucusolverbindungen unterscheiden sich von den Furfurolverbindungen durch folgende Eigenschaften.

Furfurol zeigt 1,1635 spec. Gew. bei 13°5, 166° Siedpunkt; Fucusol 1,15 spec. Gew. bei 13°5 und 171 bis 172° Siedpunkt, doch bräunt sich letzteres bei längerem Sieden.

Fucusol färbt sich mit Salzsäure grünschwarz, mit Salpetersäure hellgelb, mit Vitriolöl grünlichbraun, mit Kali gelb, dann dunkelroth, es löst sich in 14 Th. Wasser bei 13° und in 12 Th. Ammoniakwasser, Furfurol in 11 Th. Wasser bei 13° und in 9 Th. Ammoniakwasser. — Aus Fucusamid wird durch Kalilauge Fucusin, aber dabei auch dunkles Harz gebildet, das Fucusin ist nicht anders als durch Umwandlung in salpetersaures Salz, Umkrystallisiren und Zerlegen mit Ammoniak in Krystallen zu erhalten, es bildet dann kleine platte Sterne, nicht lange Nadeln wie Furfurin und lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. Es löst sich in 2400 Th., Furfurin in 4800 Th. Wasser von 8°. Auch das salpetersaure Salz und das Platindoppelsalz des Fucusins bilden Krystalle, von denen des Furfurins zu unterscheiden. Aber alle Fucusolverbindungen zeigen die Zusammensetzung der entsprechenden Furfurolverbindungen.

Ein vom Fucusol und Furfurol verschiedenes, aber sehr ähnliches Oel liefert *Pteris aquilina*.

Thiofurfol (V, 469). $C^{10}H^4O^2,S^2$. — Lässt beim Erhitzen Wasser, Hydrothion, wenig braungelbes Oel entweichen und liefert bei steigender Temperatur wenig von Cahours' *Sublimat* (V, 470), während viel Kohle bleibt. Dasselbe Sublimat wird durch Destilliren von Thiofurfol mit Kalihydrat erhalten, wobei Kohle und Schwefelkalium bleiben. Schwanert.

Das *Sublimat* ist $C^{10}H^8O^2$, nicht $C^{18}H^8O^4$. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 98°, riecht dabei stark anhaftend; es löst sich in 51 Th. Weingeist bei 19°.

Es bildet mit conc. Salpetersäure Kohlensäure und Oxalsäure, mit heisser verdünnter Salpetersäure anfangs ein weiches rothgelbes Harz. — Vitriolöl färbt dunkelbraun und bildet eine dann verkohlende Mischung, auch Brom schwärzt die Verbindung. Fünffachchlorphosphor wirkt erst beim Erwärmen und verkohlt endlich, ohne flüchtige Verbindungen zu erzeugen. Kochende conc. Kalilauge, Hydriodsäure oder Iodvinafer wirken nicht verändernd. Schwanert (*Ann. Pharm.* 134, 61).

			Schwanert. Mittel.
10 C	60	75,00	74,84
4 H	4	5,00	5,24
2 O	16	20,00	19,92
$C^{10}H^4O^2$	80	100,00	100,00

Furfuramid. (V, 470) $C^{30}N^2H^{12}O^6 = 3C^{10}H^4O^2,N^2$. — Verwandelt sich beim Erhitzen in Furfurin. Bertagnini (*Ann. Pharm.* 88, 127). — Beim Verdunsten mit Blausäure und Salzsäure wird keine dem Alanin entsprechende Verbindung erhalten. Schmelz u. Beilstein (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 276).

Furfurin (V, 471).

$C^{30}N^2H^{12}O^6 = C^{30}N^2H^{10}O^6,H^2$.

Stenhouse. *Ann. Pharm.* 74, 293.
Bertagnini. *Ann. Pharm.* 88, 128.
Davidson. *Edinb. New Phil. Journ. new series* 2, 284; *Pharm. Centr.* 1855, 851; *Lieb. Kopp* 1855, 559.
Svanberg u. Bergstrand. *J. pr. Chem.* 66, 229 (239); *Lieb. Kopp* 1855, 561.

Bildung. Furfuramid wird durch halbstündiges Erhitzen auf 110 bis 120° in Furfurin verwandelt, welches man durch Auflösen

der entstandenen braunen Masse in Weingeist, Fällen mit Oxalsäure und Zerlegen des oxalsauren Salzes nach V, 471 reinigt. Beim Einleiten von Ammoniak in Furfurol bei 120° entsteht sogleich Furfurin. BERTAGNINI. Rohes Furfurin kann durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt werden. SVANBERG u. BERGSTRAND.

Die Krystalle des Furfurins sind von DAUBER (*Ann. Pharm.* 74, 204) gemessen. — Essigsaures Furfurin wirkt giftig auf kleinere Thiere. BACCHETTI (*Lieb. Kopp* 1855, 562).

Trocknes Furfurin ist luftbeständig, feuchtes färbt sich an der Luft graugrün, braun oder roth. SVANBERG u. BERGSTRAND.

Furfurin wird durch *Iod* (oder *Brom*) heftig zersetzt, wobei ein Theil in Hydriod-Furfurin übergeht. — *Iodvinafer* und *Iodmylafer* bilden Hydriod-Aethyl- und -Amyl-Furfurin. DAVIDSON.

Kohlensaures Furfurin. — In Wasser vertheiltes Furfurin löst sich beim Einleiten von Kohlensäure, welche Lösung an der Luft kohlensäurefreies Furfurin absetzt. DAVIDSON.

Metaphosphorsaures Furfurin. — Durch Digeriren von (aus geglühtem Phosphorsalz bereitetem) metaphosphorsaurem Baryt mit wässrigem einfach-schwefelsauren Furfurin wird ein nicht krystallisirbares Gummi erhalten. SVANBERG u. BERGSTRAND.

Pyrophosphorsaures Furfurin. — $2C^{30}N^2H^{12}O^6,2HO,PO^5$. Aus weingeistigem Furfurin und Pyrophosphorsäure als krystallisch-glasige Masse zu erhalten, welche sich in Wasser und Weingeist löst und 11,7 Proc. Phosphorsäure hält. SVANBERG u. BERGSTRAND.

Phosphorsaures Furfurin.—Das *drittel-saure* Salz, $3C^{30}N^2H^{12}O^6$, $3HO,PO^5$, und das *halbsaure*, $2C^{30}N^2H^{12}O^6,3HO,PO^5$, bilden schiefe rhombische Säulen mit 7,7 und mit 12,1 Proc. PO^5, welche sich bei 125° nicht zersetzen. — Das *einfach-saure* Salz, $C^{30}N^2H^{12}O^6$, $3HO,PO^5$, mit 20,7 Proc. PO^5 krystallisirt in silberglänzenden Blättern, welche bei 150° nicht an Gewicht verlieren. SVANBERG u. BERGSTRAND.

Unterschwefligsaures Furfurin bildet farblose Nadeln. HOW (*Chem. Centr.* 1855, 95).

Schwefelsaures Furfurin. — a. *Einfach.* Nach DAVIDSON flache Nadeln. Aus salzsaurem Furfurin und schwefelsaurem Silberoxyd werden schwefelsäurefreie Krystalle erhalten; das mit Schwefelsäure neutralisirte Furfurin setzt beim Einengen ein schwarzbraunes Pulver ab. SVANBERG u. BERGSTRAND.

b. *Zweifach.* — Durch Lösen von Furfurin in überschüssiger Schwefelsäure werden unregelmässige Krystalle oder rhombische Platten erhalten, welche bei 100° zum farblosen Oel schmelzen. DAVIDSON. Vierseitige kurze Säulen, welche sehr leicht verwittern und sich dabei bräunen. Zersetzt und schwärzt sich bei 80 bis 90°.

Löst sich sehr leicht in reinem, weniger in schwefelsäurehaltigem Wasser oder in Weingeist. Verliert im Luftstrome 14,31 Proc. Wasser = 7 At. (Rechn. 14,68 Proc. HO) und hält dann 21,62 Proc. SO^3 (Rechn. für $C^{30}N^2H^{12}O^6,2(HO,SO^3)$ = 21,85 Proc. SO^3). Svanberg u. Bergstrand.

Hydriod-Furfurin. — Feine vierseitige schiefe Säulen, welche bei 100° schmelzen und dabei oder im Vacuum 4,35 Proc. = 2At. Wasser verlieren. — Löst sich in 55 Th. kaltem Wasser, in Weingeist und Aether. Davidson.

		Getrocknet.		Davidson.
30	C	180	45,44	45,47
2	N	28	7,07	
13	H	13	3,85	3,30
9	O	48	12,11	
	J	127	32,10	32,00
$C^{30}N^2H^{12}O^6,HJ$		396	100,00	

Hydrobrom-Furfurin bildet kurze Säulen, welche sich in 26 Th. Wasser lösen, 2 At. Wasser halten und dieses bei 100° verlieren. — *Zweifach-chromsaures Furfurin*, $C^{30}N^2H^{12}O^6,HO,2CrO^3$, mit 14,08 Proc. Chrom wird durch Fällung als orangegelbes Pulver erhalten, welches sich beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Wasser zersetzt. Davidson.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt aus Weingeist in grossen rhombischen Säulen [S. Miller (*Ann. Pharm.* 74, 293)], das *Platindoppelsalz* in langen hellgelben Nadeln. Stenhouse.

Saures tartersaures Furfurin wird in luftbeständigen schiefen vierseitigen Säulen erhalten, welche bei 150° kein Wasser abgeben. Svanberg u. Bergstrand.

Aus wässriger *Mellithsäure* und Furfurin erhält man Warzen und durch Umkrystallisiren schöne 2- und 1-gliedrige Säulen, welche bei 100 bis 125° 5,7 Proc. Wasser verlieren und sich bei 130° gelb färben. Karmrodt (*Ann. Pharm.* 81, 171).

* Aethylfurfurin (V, 473).

$C^{34}N^2H^{16}O^6 = C^{30}N^2H^{11}(C^4H^5)O^6$.

Davidson. *Pharm. Centr.* 1855, 852.

Die Hydriodverbindung wird aus Iodvinafer und weingeistigem Furfurin bei 100° gebildet und liefert beim Zerlegen mit Silbersalpeter (Silberoxyd?) Aethylfurfurin, welches sich als nicht krystallisirbarer Syrup abscheidet. Es zerlegt bei 100° die Ammoniaksalze, löst sich wenig in Wasser und wird durch nochmaliges Behandeln mit Iodvinafer nicht verändert.

	Getrocknet.		Davidson. Mittel.
34 C	204	66,88	66,70
2 N	28	9,18	
17 H	17	5,58	5,37
7 O	56	18,36	
$C^{30}N^2H^{11}(C^4H^5)O^6 + Aq$?	305	100,00	

Hydriod-Aethylfurfurin. — Wird durch freiwilliges Verdunsten in schönen schiefen Säulen erhalten. Löst sich in 36 Th. kaltem Wasser, leichter in Weingeist und Aether.

	Im Vacuum.		Davidson.
34 C	204	48,10	48,15
2 N	28	6,60	
17 H	17	4,01	4,53
6 O	48	11,32	
J	127	29,97	29,94
$C^{30}N^2H^{11}(C^4H^5)O^6,HJ$	424	100,00	

Platindoppelsalz. — $C^{30}N^2H^{11}(C^4H^5)O^6,HCl,PtCl^2$. Scheidet sich aus der conc. Lösung meist erst nach einigen Stunden krystallisch aus. Hält im Mittel 19,58 Proc. Platin (Rechn. = 19,66 Proc. Pt).

Aethylfurfurin löst sich leicht in *Weingeist.*

Brenzschleimsäure (V, 473).

$C^{10}H^4O^6 = C^{10}H^4O^2,O^4$.

Schwanert. *Ann. Pharm.* 116, 257; *Lieb. Kopp* 1860, 264. Vorl. Anzeige: *Ann. Pharm.* 114, 63.

Schmelz u. Beilstein. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 275; *Krit. Zeitschr.* 8, 144; *Lieb. Kopp* 1865, 397.

Pyroschleimsäure.

Bildung. Aus Furfurol durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, Schulze, Schwanert, durch Vermischen mit weingeistigem Kali. Ulrich. Verdampft man das in letzterem Falle entstandene Kalisalz mit Salzsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand, so sublimirt Brenzschleimsäure in langen farblosen Nadeln von 129° Schmelzpunkt. Ulrich (*Krit. Zeitschr.* 1861, 186; *Lieb. Kopp* 1860, 269).

Darstellung. Arppe (*Ann. Pharm.* 87, 238) erhitzt Schleimsäure in Mohr's Sublimationsapparat auf 140°, wobei die Brenzschleimsäure als weisses krystallisches Sublimat erhalten wird. — G. Hirzel (*Krit. Zeitschr.* 9, 247) übersättigt das Destillat der Schleimsäure mit Soda, engt ein, säuert mit Schwefelsäure an und entzieht die Brenzschleimsäure durch Schütteln mit Aether.

Eigenschaften. Sublimirt schon bei 100° mit stechendem Geruch. Schmilzt bei 127°7, Schwanert, bei 129°. Ulrich.

Zersetzungen. Wird durch *wasserfreie Schwefelsäure* bei längerer Berührung in einen dicken braungelben Syrup verwandelt, welcher durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten *brenzschleimschwefelsauren Baryt* als gelbliche undeutlich krystallische Masse liefert mit 41,5 Proc. Baryt bei 150°. (Rechn. für $C^{10}H^2Ba^2O^6,2SO^3$ = 41,89 Proc. Ba). Schwanert. — Unter Wasser vertheilte Brenzschleimsäure erzeugt beim Eintropfen von

Brom unter Entweichen von Kohlensäure ein rothes schweres Oel (V, 474,2), welches durch überschüssiges Brom wieder verschwindet, worauf die Lösung Mucobromsäure hält. $C^{10}H^4O^6 + 4HO + 8Br = C^8Br^2H^2O^6 + 2CO^2 + 6HO$. — In derselben Weise werden brenzschleimsaure Salze zersetzt; *Chlor* erzeugt die entsprechende Mucochlorsäure, *Iod* wirkt nicht ein. Schmelz u. Beilstein. — *Fünffachchlorphosphor* bildet Chlorpyromucyl. Lies-Bodart (*Compt. rend.* 43, 391). — *Natriumamalgam* wirkt nicht verändernd. Schmelz u. Beilstein. Dagegen erhielten Kolbe u. Stalmann (*Krit. Zeitschr.* 10, 47) aus „Furfurinsäure" (Brenzschleimsäure?) einen Alkohol, $C^{10}H^8O^4$, als zähes hellbraunes nicht destillirbares Oel, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löste, vielleicht einerlei mit der von Schmelz u. Beilstein aus Furfurol durch Natriumamalgam erzeugten Verbindung.

Brenzschleimsäure hält keinen alkoholischen Wasserstoff. Beilstein (*Briefl. Mittheil.*).

Brenzschleimsaures Ammoniak. — Die wässrige Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak; das rückbleibende Salz giebt beim Erhitzen Ammoniak und ein Sublimat von Brenzschleimsäure [ohne dass dabei Carbopyrrolamid (*Suppl.* 993) entsteht]. Schwanert.

Brenzschleimsaures Kali (V, 474). — Das durch weingeistiges Kali aus Furfurol erzeugte Salz bildet farblose perlglänzende Blättchen, welche sich sehr leicht in Wasser und wässrigem, schwierig in absolutem Weingeist lösen. Ulrich. — Wird erst auf Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung in glänzenden luftbeständigen Schuppen und Nadeln gefällt. Schmelz u. Beilstein.

	Neben Vitriolöl.		Ulrich.	Schmelz u. Beilstein.
$C^{10}H^3O^6$	111	74		
K	39	26	25,76	25,96
$C^{10}H^3KO^6$	150	100		

Natronsalz. — Wie das Kalisalz zu erhalten. Hält 17,09 Proc. Natrium, ist also $C^{10}H^3NaO^6$ (Rechn. 17,16 Proc. Na). Schmelz u. Beilstein.

Kalksalz. — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen Krystallen, aus der weingeistigen auf Zusatz von Aether als weisses Krystallpulver. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Schmelz u. Beilstein.

	Neben Vitriolöl.	Schmelz u. Beilstein.	
$C^{10}H^3O^6$	111	84,73	
Ca	20	15,26	15,20
$C^{10}H^3CaO^6$	131	100,00	

Brenzschleimsaures Kupferoxyd. — Aus der wässrigen Säure und Kupferoxydhydrat. — Kleine grüne Krystalle, welche sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Verliert bei 120° 14,6 Proc. Wasser (2 At. = 12,6 Proc. HO) Schmelz u. Beilstein.

	Bei 120°.	Schmelz u. Beilstein.	
$C^{10}H^3O^6$	111	77,78	
Cu	31,7	22,22	22,19
$C^{10}H^3CuO^6$	142,7	100,00	

Brenzschleimsaures Bleioxyd. — Aus kohlensaurem Bleioxyd und der wässrigen Säure werden nach HOUTON's Weise (V, 475) Oeltropfen, dann beim Erkalten der Flüssigkeit harte weisse Krystalle erhalten, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen und bei 120° 4,6 Proc. Wasser (1 At. = 4,0 Proc. HO) verlieren. SCHMELZ u. BEILSTEIN.

			SCHMELZ u. BEILSTEIN.
$C^{10}H^3O^6$	111	51,74	
Pb	103,5	48,26	48,17
$C^{10}H^3PbO^6$	214,5	100,00	

Brenzschleimsaures Silberoxyd. — Durch Kochen von Furfurol mit feuchtem Silberoxyd. S. oben. — Kleine weisse oder grünweisse Blättchen. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 120° kein Wasser. Hält 27,41 Proc. C, 1,70 H, 49,30 Ag. (S. die Rechn. V, 475). SCHWANERT. — Ein halbsaures oder 2-fach-saures Silbersalz ist nicht zu erhalten. SCHWANERT.

Brenzschleimvinester (V, 476). — Auch von SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 116, 267) erhalten. Hält 59,66 Proc. C, 5,75 H. Bildet mit Ammoniak Brenzschleimamid.

Anhang zu Brenzschleimsäure.

* Mucobromsäure (V, 478).

$C^8H^2Br^2O^6 = C^8Br^2H^2O^2,O^4$.

SCHMELZ u. BEILSTEIN. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 276; *Lieb. Kopp* 1865, 397.

Man lässt Brom langsam zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fliessen, wobei man die Mischung anfangs erkältet, später im Wasserbade erwärmt; und verdunstet erst dann zur Krystallisation, wenn das anfangs auftretende Oel wieder verschwunden ist und Brom auch beim Erwärmen unverbunden übrig bleibt. Die beim Erkalten, nöthigenfalls durch Nachgiessen von Wasser, erhaltenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Weisse perlglänzende Blätter und Büschel. Schmilzt bei etwa 120°, sublimirt unter einiger Zersetzung. Reagirt sauer.

			SCHMELZ u. BEILSTEIN. Mittel.
8 C	48	18,60	18,8
2 H	2	0,78	0,8
2 Br	160	62,01	61,7
6 O	48	18,61	18,7
$C^8H^2Br^2O^6$	258	100,00	100,0

Zersetzungen. Zerfällt beim Kochen mit *Barytwasser* in Bromacetylen, Kohlensäure, Hydrobrom und Muconsäure. $2(C^8H^2Br^2O^6) + HO = C^4HBr + 4CO^2 + 3HBr + C^8H^2O^6$. Beim Glühen mit Kalk treten

wegen Entwicklung von Bromacetylen Explosionen ein. — *Silberoxyd* entwickelt beim Eintragen in warme wässrige Mucobromsäure aetherischen Geruch, erzeugt Bromsilber und das Silbersalz der Säure $C^{14}H^5Br^3O^{10}$, nach der Gleichung: $2C^8H^2Br^2O^6 + 4AgO = C^{14}H^2Br^3Ag^3O^{10} + AgBr + 2HO + 2CO^2$.

Mucobromsäure zersetzt die kohlensauren Salze unter Bildung von wenig beständigen *Salzen*, von denen das *Barytsalz* in Wasser löslich ist. Ihre wässrige Lösung fällt *Silbersalze* nicht. — Die Säure erzeugt mit Weingeist und Salzsäure *Oeltropfen* eines *Vinesters*.

Löst sich leicht in *Weingeist*.

**Säure* $C^{14}Br^3H^5O^{10}$, *aus Mucobromsäure entstehend* (V, 478). — Man fügt zu warmer wässriger Mucobromsäure Silberoxyd und kocht, bis alle Mucobromsäure verschwunden, was man daran erkennt, dass eine Probe des Filtrats mit Barytwasser kein Brombarium mehr bildet, filtrirt und gewinnt das erzeugte Silbersalz theils durch Einengen des Filtrats, theils durch Ausziehen des Filterrückstandes mit verdünnter Salpetersäure und unvollständiges Neutralisiren des sauren Auszuges mit Ammoniak, wodurch glänzende Nadeln des Silbersalzes niederfallen. Aus dem Silbersalz werden durch Hydrothion Krystalle der Säure erhalten, welche beim Kochen mit Barytwasser anscheinend unter Bildung von Muconsäure, Bromacetylen, Hydrobrom und Kohlensäure weiter zerfallen. $C^{14}Br^3H^5O^{10} = C^8H^2O^6 + C^4HBr + 2CO^2 + 2HBr$. Schmelz u. Beilstein (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 283).

Das *Silbersalz* explodirt beim Erhitzen mit Heftigkeit. Es verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 120° nicht an Gewicht.

			Schmelz u. Beilstein. Mittel.
14 C	84	11,51	10,66
2 H	2	0,27	0,34
3 Br	240	32,87	32,40
3 Ag	324	44,38	44,24
10 O	80	10,97	12,36
$C^{14}H^2Br^3Ag^3O^{10}$	730	100,00	100,00

* Mucochlorsäure (V, 478).

$C^8H^2Cl^2O^6 = C^8H^2Cl^2O^2,O^4$.

Schmelz u. Beilstein. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 279.

Leitet man in wässrige Brenzschleimsäure Chlorgas, welches unter Freiwerden von Kohlensäure verschluckt wird, und engt die mit Chlor gesättigte Lösung neben Kalk und Vitriolöl ein, so werden kleine glänzende Krystalle von Mucochlorsäure erhalten, welche bei etwa 125° schmelzen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen.

			Schmelz u. Beilstein.
8 C	48	28,40	28,6
2 H	2	1,18	1,3
2 Cl	71	42,01	42,1
6 O	48	28,41	28,0
$C^8H^2Cl^2O^6$	169	100,00	100,0

* Muconsäure (V, 478).

$C^8H^2O^6 = C^8H^2,O^6$.

Schmelz u. Beilstein. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 280.

Bildung. Beim Kochen von Mucobromsäure mit Barytwasser neben Bromacetylen, Hydrobrom- und Kohlensäure.

Man kocht Mucobromsäure mit Barytwasser, so lange sich noch selbstentzündliches Bromacetylen entwickelt und kohlensaurer Baryt ausscheidet, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und engt zur Krystallisation ein. Aus dem durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten oder aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällten Barytsalz wird durch Fällen mit Bleizucker das Bleisalz, aus diesem durch Hydrothion die Säure erhalten.

Die Muconsäure krystallisirt und ist *zweibasisch.* — Ihr *Barytsalz* bildet dünne Krusten oder eine weisse glänzende Masse, schwierig wieder in Lösung zu bringen und sich erst beim Abdampfen wieder ausscheidend. — Das *Bleisalz* schiesst aus kochendem Wasser in kleinen Krystallen an.

Barytsalz bei 200°.			Schmelz u. Beilstein.
C^8O^6	96	41,20	
2 Ba	137	58,80	58,85
$C^8Ba^2O^6$	233	100,00	

Verlor nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 200° 4,3 Proc. Wasser (1 At. = 3,7 Proc.).

Sauerstoffkern $C^{10}H^2O^4$.

Krokonsäure (V, 478), Kohlenoxydkalium (V, 485), Rhodizonsäure (V, 487) und verwandte Säuren.

Brodie. *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 269; *Ann. Pharm.* 113, 358; *Lieb. Kopp* 1859, 124.

Will. *Ann. Pharm.* 118, 177; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 493; *Lieb. Kopp* 1861, 352. — *Ann. Pharm.* 118, 187; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 495; *Lieb. Kopp* 1861, 354.

Lerch. *Wien. Acad. Ber.* 45 (2), 721; *Ann. Pharm.* 124, 20; *Répert. Chim. pure* 5, 143; *Lieb. Kopp* 1862, 276.

a. *Uebersicht.*

a. Nach Brodie wird aus Kohlenoxyd und Kalium die dunkelrothe Verbindung C^2KO^2 oder $C^{20}K^{10}O^{20}$ erhalten, welche ein Gemenge von Brodie's rhodizonsaurem Kali, $C^{20}K^6O^{16}$, und Kali ist und sich in beide Körper mit Weingeist zerlegt. — Krokonsäure, $C^{10}H^2O^{10}$, entsteht durch Spaltung und Oxydation dieser Rhodizonsäure.

b. Das von Will aus der schwarzen Kaliummasse erhaltene rhodizonsaure Salz, $C^{10}H^2K^2O^{12}$ oder $C^{20}H^4K^4O^{24}$, ist verschieden von Brodie's rhodizonsaurem Kali, es wird durch alleinige Wasseraufnahme zu krokonsaurem Salz, $C^{10}K^2O^{10}$, durch Oxydation zu Leukonsäure, $C^{10}H^8O^{18}$.

c. Nach Lerch finden sich in der schwarzen Masse oder im Kohlenoxydkalium, je nachdem diese noch unverändert oder mehr oder weniger oxydirt sind, die Säuren $C^{20}H^{10}O^{20}$, $C^{20}H^8O^{20}$, $C^{20}H^6O^{20}$ und $C^{20}H^4O^{20}$, Rhodizonsäure und Krokonsäure entstehen erst durch Spaltung (und Oxydation)

dieser Säuren. Für Rhodizonsäure, Krokonsäure und Leukonsäure nimmt Lerch Will's Formeln an.

Ueber Bildung der schwarzen Masse und von Rhodizonsäure s. auch Kühnemann (*Chem. Centr.* 1864, 491; *Lieb. Kopp* 1864, 180).

b. *Bildung von Kohlenoxydkalium, Rhodizonsäure und Krokonsäure.*

Nach Brodie. Leitet man *Kohlenoxydgas über Kalium*, so tritt schon bei 80° Wirkung ein, in Folge derer sich am Kalium krystallische Auswüchse bilden und dieses zuletzt zur mattgrauen Krystallmasse wird. Während hierbei das Kohlenoxyd nur langsam aufgenommen wird, erfolgt nunmehr auch bei niedrigerer Temperatur rasche Absorption, bei welcher die erstentstandene graue Masse sich erhitzt und dunkelroth wird. Von dieser dunkelrothen Substanz werden aus 100 Th. Kalium 170,5 bis 172,1 Th. erhalten, sie besteht demnach aus 58,27 Proc. Kalium und 41,73 Proc. Kohlenoxyd, entsprechend der Formel C^2O^2K (Rechn. 58,33 Proc. K, 41,67 CO), während die erstentstandene graue Masse vielleicht $C^2O^2K^2$ ist. Brodie.

Die dunkelrothe Substanz ist ein Gemenge von Kali mit *rhodizonsaurem Kali*; sie wird nicht verändert durch Iodvinafer oder Chlorbenzoyl, aber zersetzt sich in Berührung mit Wasser mit grösster Heftigkeit und explodirt auch zuweilen beim Aufbewahren, nicht aber unter Steinöl. Völlig wasserfreier Weingeist zersetzt sie unter starker Wärmeentwicklung ohne Freiwerden von Gasen unter Abscheidung von rhodizonsaurem Kali und Bildung von Kalihydrat, welches etwa $^2/_5$ des angewandten Kaliums enthält, also entsprechend der Gleichung: $5C^4O^4K^2 = 4KO + C^{20}K^6O^{16}$. Letzteres wäre hiernach die Formel des rhodizonsauren Kalis. Brodie.

Rhodizonsaures Kali oxydirt sich sehr leicht unter Bildung von *krokonsaurem Kali*. Es löst sich mit blassrother Farbe in verdünnter Essigsäure, aus welcher Lösung essigsaurer Baryt ein glänzend rothes Barytsalz fällt, dessen Farbe sich beim Auswaschen verändert. Auch die Lösung des Kalisalzes wird durch Bildung von krokonsaurem Kali rasch gelb und alkalisch, ohne dass dabei oxalsaures Salz entsteht, vielmehr nach der Gleichung: $C^{20}K^6O^{16} + 2HO + 6O = 2C^{10}K^2O^{10} + 2KO,HO$. Brodie. Diese Rhodizonsäure ist von der Will's zu unterscheiden.

Nach Lerch. Das bei der Kaliumbereitung gewonnene Nebenproduct ist einerlei mit dem bei Abschluss feuchter Luft bereiteten Kohlenoxydkalium. Beide sind sehr feine amorphe schwarze Pulver. Sie verändern sich nicht an trockner Luft und nicht im Sauerstoffgase, aber verschlucken an feuchter Luft Wasser und Sauerstoff und erhitzen sich bis zur Entzündung. Bei langsamer Wasser- und Sauerstoffaufnahme färbt sich die Masse grau, schwarz, grün, roth und endlich gelb, die gelbe Lösung hält Krokonsäure und Oxalsäure. Bei dieser Oxydation werden die folgenden Säuren gebildet:

a. *Trihydrocarboxylsäure.* $C^{20}H^{10}O^{20}$. — Sie wird durch Salzsäure aus dem völlig unveränderten Kohlenoxydkalium geschieden, aber bildet mit Basen keine dem Kohlenoxydkalium entsprechende Salze.

b. *Bihydrocarboxylsäure.* $C^{24}H^{8}O^{20}$. — Ihr Kalisalz entsteht aus Kohlenoxydkalium durch Aufnahme von Sauerstoff und Abscheidung von Kali. $C^{20}K^{10}O^{20} + 2O = C^{20}K^{8}O^{20} + 2KO$. — Wurde aus vorher mit Weingeist behandeltem Kohlenoxydkalium durch Säuren geschieden.

c. *Hydrocarboxylsäure.* $C^{10}H^{6}O^{20}$. — Entsteht aus b durch nochmalige Aufnahme von 2 At. Sauerstoff und Abscheidung von Kali, welcher Vorgang sich auch bei d wiederholt. — Wurde aus einer mit Weingeist behandelten und darauf durch Luft etwas veränderten Masse durch Salzsäure geschieden.

d. *Carboxylsäure,* als Kalisalz $C^{20}HK^{3}O^{20}$ und $C^{20}K^{4}O^{20}$. Die an der Luft völlig roth gewordene Masse hält dieses Salz.

Hiermit ist die directe Oxydation des Kohlenoxydkaliums beendet, aber die beim Vermischen mit Säuren eintretende Spaltung der Carboxylsäure bewirkt entweder, wenn sie ohne Wasseraufnahme erfolgt, die Bildung von Krokonsäure, $C^{10}H^{2}O^{10}$; oder, wenn sie unter Aufnahme von 2 At. Wasser erfolgt, die von Rhodizonsäure, $C^{10}H^{4}O^{12}$. Auch gehen alle aus Kohlenoxydkalium entstandenen Salze in Berührung mit Luft und Wasser in rhodizonsaure über. Lerch.

c. *Säuren im Einzelnen.*

1. *Trihydrocarboxylsäure.* — $C^{20}H^{10}O^{20} = C^{20}H^{6}O^{12},4(O^{2}H)$. Wird aus der völlig unveränderten schwarzen Kaliummasse bei Luftabschluss durch Salzsäure geschieden und durch Hydriod, Hydrothion oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure aus Bihydrocarboxylsäure erzeugt. — Weisse seidenglänzende Nadeln von saurer Reaction. Färbt sich bei 100° oder an feuchter Luft und wird endlich zu Bihydrocarboxylsäure; auch die farblose wässrige oder weingeistige Lösung röthet sich an der Luft. Bildet mit Salpetersäure Oxycarboxylsäure. — Löst sich viel leichter in Wasser als in Weingeist. Bildet mit den Basen farblose Salze, von denen die der Alkalien leicht löslich und krystallisirbar, die übrigen schwerlöslich oder unlöslich sind. Diese Salze färben sich an der Luft schwarz oder roth und werden zu bihydrocarboxylsauren oder carboxylsauren Salzen. Lerch.

			Lerch. Mittel.
20 C	120	41,38	41,18
10 H	10	3,45	3,60
20 O	160	55,17	55,22
$C^{20}H^{10}O^{20}$	290	100,00	100,00

Das Atomgewicht der Säure war nicht direct bestimmbar.

2. *Bihydrocarboxylsäure.* — $C^{20}H^{8}O^{20} = C^{20}H^{4}O^{12},4(O^{2}H)$. — Beim Zerlegen der von Steinöl und Kalium befreiten, mit Weingeist gereinigten, jedoch noch schwarz gefärbten Masse mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Weingeist erhält man bei Luftzutritt eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Einengen Krystalle der Säure scheiden. — Rein schwarze metallglänzende meist zu Büscheln verwachsene Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems, nur dünne Krystalle sind durchsichtig und dann holzgelb. Luftbeständig, verändert sich nicht bei 100°. — Wird durch Reduction zu Trihydrocarboxylsäure, durch Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure zu Oxycarboxylsäure.

Löst sich leicht, besonders in heissem Wasser und Weingeist, schwierig in Aether. Die Lösungen sind roth mit violettem Reflex. — Bildet mit den Alkalien schwarze krystallisirbare in Wasser lösliche Salze, mit anderen Metalloxyden blaue und rothe Niederschläge; bringt man die Säure bei Luftzutritt mit Basen zusammen, so zeigen die erhaltenen Salze die Zusammensetzung der carboxylsauren oder rhodizonsauren Salze, aber aus Trihydrocarboxylsäure wurde ein Bleisalz: $C^{20}H^4Pb^4O^{20} + 4PbO$, also basisch bihydrocarboxylsaures Bleioxyd erhalten. Lerch.

			Lerch. Mittel.
20 C	120	41,66	41,59
8 H	8	2,78	2,85
20 O	160	55,56	55,56
$C^{20}H^8O^{20}$	288	100,00	100,00

3. *Hydrocarboxylsäure.* — $C^{20}H^6O^{20} = C^{20}H^2O^{12},4(O^2H)$. Bei Darstellung von Bihydrocarboxylsäure aus einer zum Theil veränderten schwarzen Masse wurden lange rothbraune bis schwarzbraune Nadeln erhalten, welche sich in Weingeist lösen und sich mit Wasser in Bihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure zerlegen. $2C^{20}H^6O^{20} + 4HO = C^{20}H^8O^{20} + 2C^{10}H^4O^{12}$. Lerch.

			Lerch.
20 C	120	41,96	42,13
6 H	6	2,10	2,44
20 O	160	55,94	55,43
$C^{20}H^6O^{20}$	286	100,00	100,00

4. *Carboxylsäure.* — $C^{20}H^4O^{20} = C^{20}O^{12},4(O^2H)$. — a. An der Luft völlig roth gewordene Kaliummasse hält schön krystallisirendes carboxylsaures Kali, $C^{20}HK^3O^{20}$ und $C^{20}K^4O^{20}$, welches Salz bei seiner Zerlegung mit Säuren statt der Carboxylsäure die unter Wasseraufnahme gebildete farblose Rhodizonsäure, $C^{10}H^4O^{12}$, liefert. — b. Ein aus Trihydrocarboxylsäure bei Luftzutritt dargestelltes krystallisirtes Ammoniaksalz $= C^{20}H,3(NH^4)O^{20}$, und drei aus Bihydrocarboxylsäure so dargestellte Kalisalze, nämlich ein schwarzes, an der Luft roth gewordenes: $C^{20}K^4O^{20}$; ein grünes krystallisirtes: $C^{20}HK^3O^{20}$ und ein rothes saures: $C^{20}H^2K^2O^{20}$, alle diese sind nach Lerch carboxylsaure Salze.

5. Rhodizonsäure von Will und Lerch (V, 487).

$C^{10}H^4O^{12} = C^{10}HO^6,3(O^2H)$.

Die Säure bildet sich nach Lerch bei Zerlegung von carboxylsauren Salzen mit Säuren unter Aufnahme von Wasser, $C^{20}H^4O^{20} + 4HO = 2C^{10}H^4O^{12}$; rhodizonsaure Salze entstehen aus hydro-, bihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen, so wie aus Kohlenoxydkalium, wenn diese Stoffe mit Luft und Wasser in Berührung kommen. — *Gewässerte Rhodizonsäure* bildet durchsichtige farblose oft sehr lange rhombische Säulen, welche bei 100° schwarz werden, dabei 2 At. Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von wenig saurem Sublimat verkohlen. Die Krystalle werden an der Luft gelb und durch ammoniakalische Luft braunroth. Sie reagiren sauer, ihre farblose wässrige Lösung färbt sich beim Erwärmen gelb, bei Siedhitze morgenroth und wird beim Abkühlen wieder farblos. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Lerch.

	Bei 100°.		Lerch.		Im Vacuum.		Lerch.
10 C	60	37,50	37,38	10 C	60	33,70	33,17
4 H	4	2,50	2,76	6 H	6	3,37	3,21
12 O	96	60,00	59,86	14 O	112	62,93	63,62
$C^{10}H^4O^{12}$	160	100,00	100,00	+ 2Aq	178	100,00	100,00

Rhodizonsaures Kali (V, 487). — Wird aus der schwarzen von der Kaliumbereitung herrührenden Masse nur dann frei von schwefelsaurem Kali erhalten, wenn man zum Ausziehen des vorhandenen oder sich bildenden freien Kalis mit Essigsäure angesäuerten, nicht wenn man (wie Heller, V, 488) mit Schwefelsäure angesäuerten Weingeist anwendet. So hält es noch Kohle beigemengt. — Kermesrothes bis cochenillrothes sammtartig anzufühlendes Pulver, welches sich nach völligem Trocknen an der Luft nicht verändert. Neutral. — Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120 bis 150° im Mittel 6,9 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 7,0 Proc. HO). — Löst sich langsam in etwa 150 Th. kaltem, rascher in heissem Wasser mit rothgelber Farbe, nicht in Weingeist. Will.

	Bei 120 bis 150°.		Will.		Im Vacuum.		Will.
10 C	60	25,38	25,28	10 C	60	23,58	23,64
2 H	2	0,85	1,04	4 H	4	1,57	1,45
2 K	78,4	33,16	33,39	2 K	78,4	30,82	30,86
12 O	96	40,61	40,29	14 O	112	44,03	44,05
$C^{10}H^2K^2O^{12}$	236,4	100,00	100,00	+ 2Aq	254,4	100,00	100,00

Nach Abzug von 1,7 Proc. beigemengter Kohle.

Neutral reagirendes wässriges rhodizonsaures Kali verändert sich nicht beim Verdunsten seiner Lösung, namentlich verschluckt es keinen Sauerstoff und bildet keine Oxalsäure. Aber nach Zusatz von etwas reinem oder kohlensaurem Kali wird langsam Sauerstoff aufgenommen, wobei die Lösung braun wird und beim Abdampfen nun ein Gemenge von viel amorphem schwarzbraunen Extract mit wechselnden Mengen von krokonsaurem und oxalsaurem Salz lässt. Hierbei entsteht die Oxalsäure aus einer dem rhodizonsauren Kali beigemengten braunen Substanz, welche kaum durch Weingeist entfernt werden kann, und auf Kosten der Krokonsäure; sie entsteht nicht bei Anwendung von reinem rhodizonsaurem Kali, welches beim Verdunsten seiner alkalischen Lösung bis zur völligen Trockne nur krokonsaures Kali bildet. Will.

Uebermangansaures Kali oxydirt rhodizonsaures Kali in schwefelsaurer Lösung zu Kohlensäure und Wasser, Chlorwasser oder verdünnte Salpetersäure entfärben die Lösung durch Bildung von Leukonsäure. Auch Salzsäure und Essigsäure entfärben, aber Ammoniak stellt dann die Farbe wieder her. Will.

Rhodizonsaurer Baryt (V, 490). — Entsteht als schön dunkelrother Niederschlag beim Fällen des Kalisalzes mit Chlorbaryum, ohne dass die neutrale Beschaffenheit der Flüssigkeit sich ändert.

Wird in Berührung mit verdünnter Salzsäure carminroth. — Nach dem Trocknen dunkelbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl glänzend grüngelb wird. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° 6,43 Proc. Wasser (2 At. = 5,7 Proc. HO); aber ein aus schwach essigsaurer Lösung gefälltes Salz war nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen im Vacuum wasserfrei. WILL.

	Bei 100°.		WILL. Mittel.		Im Vacuum.		WILL. Mittel.
10 C	60	20,34	19,97	10 C	60	19,16	19,33
2 H	2	0,68	1,19	4 H	4	1,27	1,75
2 Ba	137	46,44	45,36	2 Ba	137	43,77	43,08
12 O	96	32,54	33,48	14 O	112	35,80	35,84
$C^{10}H^2Ba^2O^{12}$	295	100,00	100,00	+ 2 Aq	313	100,00	100,00

Rhodizonsaures Bleioxyd. — Aus wässrigem (oder mit Essigsäure angesäuertem) rhodizonsauren Kali durch Bleizucker in dunkelrothen Flocken fällbar, wobei die Flüssigkeit schwach sauer wird. Nach dem Trocknen im Vacuum violett- bis blauschwarz, verliert dann bei 100 bis 120° noch 3,8 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. = 3,7 Proc. HO). WILL.

	Bei 100 bis 120°.		WILL. Mittel.		Im Vacuum.		WILL. Mittel.
10 C	60	12,82	12,34	10 C	60	12,34	12,65
H	1	0,21	0,51	3 H	3	0,62	0,79
3 Pb	310,5	66,46	64,90	3 Pb	310,5	64,29	63,66
12 O	96	20,50	22,25	14 O	112	23,05	22,90
$C^{10}HPb^3O^{12}$	467,5	100,00	100,00	+ 2Aq	485,5	100,00	100,00

Vielleicht war halbsaures Salz beigemengt, wofür der zu klein gefundene Oxydgehalt spricht. — HELLER's Salz (V, 491) scheint Schwefelsäure gehalten zu haben. WILL.

Aus freier Rhodizonsäure (also wohl aus den oben beschriebenen Krystallen) und Bleizucker wird ein dunkelrothes *basisches Bleisalz* erhalten. LERCH.

			LERCH.
10 C	60	8,47	8,44
3 H	3	0,42	0,36
5 Pb	517,5	73,05	73,01
16 O	128	18,06	18,19
$C^{10}HPb^3O^{12}$,2(PbO,HO)	708,5	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit THAULOW's Salz (V, 491).

Rhodizonsaures Silberoxyd. — Aus Silbersalpeter durch wässriges rhodizonsaures Kali fällbar, wobei die Flüssigkeit sauer wird. — Dunkel purpurrother Niederschlag, welcher sich etwas in reinem, nicht in salpeterhaltigem Wasser löst, nach dem Trocknen im Vacuum metallgrün glänzend. WILL.

	Im Vacuum.		Will.
10 C	60	12,47	12,51
H	1	0,21	0,51
3 Ag	324	66,98	65,99
12 O	96	20,34	20,99
$C^{10}HAg^3O^{12}$	481	100,00	100,00

6. *Oxycarboxylsäure.* — $C^{20}H^{26}O^{46}$. Aus Carboxyl-, Bihydrocarboxyl- und Trihydrocarboxylsäure durch Chlor oder Salpetersäure zu erhalten. — Farblose durchsichtige harte schiefe rhombische Säulen, welche sich an ammoniakfreier Luft nicht verändern. — Färbt sich bei 100° braunroth und löst sich dann in Wasser mit kirschrother Farbe zu Bihydrocarboxylsäure, auch beim Behandeln mit warmem Wasser wird unter Gasentwicklung Bihydrocarboxylsäure gebildet. Nach Lerch vielleicht so: $C^{20}H^{26}O^{46} - 8O - 18HO = C^{20}H^8O^{20}$. — Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether, leicht in verdünnter Salpetersäure. Beim Behandeln mit Basen werden bihydrocarboxylsaure Salze erhalten. Lerch.

			Lerch. Mittel.
20 C	120	23,34	23,22
26 H	26	5,06	5,25
46 O	368	71,60	71,53
$C^{20}H^{26}O^{46}$	514	100,00	100,00

7. Krokonsäure (V,478).

$C^{10}H^2O^{10} = C^{10}O^6,2(O^2H)$.

Ein Zersetzungsproduct der rhodizonsauren, nach Lerch auch der carboxylsauren Salze. $C^{20}H^4O^{20}$ (Carboxylsäure) $= 2C^{10}H^2O^{10}$. Lerch. — $C^{10}H^4O^{12}$ (Rhodizonsäure) $= C^{10}H^2O^{10} + 2HO$. Will.

Zerlegt man nach V, 478,2 zerriebenes krokonsaures Kali mit Weingeist und Schwefelsäure, so wird *sechsfach-gewässerte Krokonsäure* erhalten, welche neben Vitriolöl oder bei 100° das Wasser verliert. Die getrocknete Säure hält 42,07 Proc. C, 1,67 H, 56,26 O, [illegible] (V, 479 gegebenen) Formel $C^{10}H^2O^{10}$ entsprechend. Will.

Krokonsäure liefert bei 120° wenig weisses krystallisches Sublimat, bei 200°, indem der Rest verkohlt, ein gelbes Sublimat, welches sich beim Erhitzen wieder zersetzt. Will. — Ihr mit Schwefelsäure versetztes Kalisalz wird durch *übermangansaures Kali* auch bei grosser Verdünnung rasch entfärbt und völlig zu Kohlensäure oxydirt. Will. — Bei der nach V, 480 erfolgenden Entfärbung des krokonsauren Kalis durch *Salpetersäure* oder *Chlorwasser* wird Leukonsäure gebildet. $C^{10}H^2O^{10} + 6HO + 2O = C^{10}H^8O^{18}$. Will. Lerch. — Wird durch Reduction mit *Hydriod* in Hydrokrokonsäure, durch *Hydrothion* in Hydrothiokrokonsäure verwandelt. Lerch.

Gewässerte Krokonsäure. $C^{10}H^2O^{10} + 6Aq$. — Blättrige oder körnige blass schwefelgelbe Krystalle, welche neben Vitriolöl oder bei 100° durch Wasserabgabe zum hellgelben Pulver zerfallen. Will.

	Krystalle.		Will.
$C^{10}H^2O^{10}$	142	72,45	
6 HO	54	27,55	27,52
$C^{10}H^2O^{10} + 6Aq$	196	100,00	

Die Lösung des krokonsauren Kalis verschluckt, wenn sie rein ist, auch bei Gegenwart freien Alkalis keinen Sauerstoff. Will.

Krokonsaurer Baryt (V, 482). — Fällt man mit Salzsäure angesäuertes wässriges krokonsaures Kali mit salzsaurem Baryt, so entsteht ein citrongelber pulvriger Niederschlag, welcher bei 200° kein Wasser verliert und bei schwacher Glühhitze verglimmt. — Löst sich durchaus nicht in Wasser, sehr wenig in heisser verdünnter oder concentrirter Salzsäure. Will.

			Will. Mittel.
10 C	60	19,74	19,68
3 H	3	0,98	1,03
2 Ba	137	45,07	45,45
12 O	104	34,21	33,84
$C^{10}Ba^2O^{10} + 3Aq$	304	100,00	100,00

Krokonsaurer Kalk (V, 482). — Aus dem Kalisalz und Chlorcalcium als gelber pulvriger Niederschlag zu erhalten. Verliert nach dem Trocknen bei 100° bei 160° 25,2 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 25,23 Proc. HO). Löst sich wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Mineralsäuren. Will.

	Bei 100°.		Will.
10 C	60	25,64	25,58
6 H	6	2,56	2,77
2 Ca	40	17,09	17,07
16 O	128	54,71	54,64
$C^{10}Ca^2O^{10} + 6Aq$	234	100,00	100,00

Krokonsaures Bleioxyd. — Aus wässrigem krokonsauren Kali fällt Bleizucker citrongelbe Flocken, deren Filtrat farblos und neutral ist. — Verliert erst bei 180° 9,37 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 9,38 Proc.), färbt sich dabei dunkel gelbbraun und wird beim Erkalten wieder gelb. Will.

	Neben Vitriolöl oder bei 100°.		Will.
10 C	60	15,65	15,36
4 H	4	1,04	1,32
2 Pb	207,4	54,09	53,89
14 O	112	21,22	20,43
$C^{10}Pb^2O^{10} + 4Aq$	383,4	100,00	100,00

Krokonsaures Silberoxyd. — Der aus krokonsaurem Kali und Silbersalpeter erhaltene hell orangerothe Niederschlag ist kalifrei und nach dem Trocknen neben Vitriolöl wasserfrei. Will.

			Will.	Lerch.
10 C	60	16,85	16,47	16,82
2 Ag	216	60,67	60,59	60,57
10 O	80	22,48	22,94	22,61
$C^{10}Ag^2O^{10}$	356	100,00	100,00	100,00

8. Oxykrokonsäure oder Leukonsäure (V, 492).

$C^{10}H^8O^{18} = C^{10}H^5O^{12},3(O^2H)$.

Wird durch Entfärben von wässrigem krokonsauren oder rhodizonsauren Kali mit Chlor oder Salpetersäure gebildet und bleibt beim Einengen als saurer Syrup, aus dem Chlorkalium oder Salpeter herauskrystallisiren. Der Syrup bleibt an der Luft farblos, falls er mit Salpetersäure bereitet, er wird gelb bis braungelb, wenn er mit Chlor bereitet ist. Will. Verändert sich nicht bei 100°, wird bei stärkerem Erhitzen gelb und zu Krokonsäure. Wird durch Reduction in Krokonsäure oder, bei Anwendung von Zink, in Hydrokrokonsäure verwandelt, Hydrothion bildet Hydrothiokrokonsäure, Hydrothion-Ammoniak krokonsaures Ammoniak. Lerch. — Die Salze sind farblos oder blassgelb, unbeständig und werden bei Gegenwart von Alkalien leicht zu krokonsauren Salzen, wobei auch oxalsaures Kali, farblose Krystalle eines zweiten Kalisalzes und wenig schwarzes Salz, wohl bihydrocarboxylsaures Kali entstehen. Lerch.

Wässrige Leukonsäure färbt sich beim Neutralisiren mit reinen oder kohlensauren Alkalien oder Ammoniak vorübergehend purpurroth, dann gelblich und scheidet bei einiger Concentration gelbweissen amorphen Niederschlag aus, welcher die Flüssigkeit zum Brei gestehen macht. Der Niederschlag löst sich in viel Wasser, er färbt sich, wenn mit Ammoniak erhalten, an der Luft rasch grün bis braun; mit Kali erhalten zeigt er die Zusammensetzung des *einfachleukonsauren Kalis* und bildet durch doppelte Zersetzung mit Bleisalzen gewöhnliches (drittel-) leukonsaures Salz. Will.

			Will.
10 C	60	23,99	23,77
7 H	7	2,80	3,05
K	39,2	15,66	14,35
18 O	144	57,55	58,83
$C^{10}H^7KO^{18}$	250,2	100,00	100,00

Leukonsaurer Baryt. — Man vermischt die mit Chlorwasser oder Salpetersäure entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction und wäscht die gelbweissen Flocken mit kaltem Wasser. Will.

	Im Vacuum neben Vitriolöl.		Will.
10 C	60	14,47	14,8
5 H	5	1,21	1,9
3 Ba	205,5	49,58	48,5
18 O	144	34,74	34,8
$C^{10}H^5Ba^3O^{18}$	414,5	100,00	100,0

Leukonsaures Bleioxyd. — Aus der schwach essigsauren Lösung der Leukonsäure fällt Bleizucker blassgelbe Flocken, welche sich beim Trocknen dunkler gelb färben. Will.

			Will. Mittel.	Lerch.
10 C	60	11,54	11,79	11,38
5 H	5	0,96	1,17	1,16
3 Pb	311,1	59,81	60,00	60,14
18 O	144	27,69	27,04	27,32
$C^{10}H^5Pb^3O^{18}$	520,1	100,00	100,00	100,00

Leukonsaures Silberoxyd. — $C^{10}H^5Ag^3O^{18}$. Wird aus der mit kohlensaurem Kali neutralisirten Leukonsäure durch Silbersalpeter als hellgelber, nach dem Trocknen im Vacuum grüngelber Niederschlag gefällt. Hält 60,75 Proc. Silber (Rechn. = 60,78 Proc. Ag). Will.

9. *Hydrokrokonsäure.* — $C^{10}H^4O^{10} = C^{10}H^2O^6,2(O^2H)$. Wird durch Erhitzen von krokonsaurem Kali mit Hydriod auf 100° erhalten. Man vermischt die braune Flüssigkeit mit weingeistigem Kali, wäscht den schmutzigrothen Niederschlag und lässt aus heissem Wasser krystallisiren. Indem man das Kalisalz mit einer Säure zersetzt und mit Aetherweingeist auszieht, wird die Säure als gelbbraune klebrige Masse erhalten, welche sauer reagirt und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. Lerch.

Bildet rothe Salze, welche bei Gegenwart von Alkalien leicht in krokonsaure übergehen. — Das *Kalisalz* bildet kermesrothe Nadeln, welche sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen. — Das *Barytsalz* ist ein paönienrother krystallischer Niederschlag, welcher sich in Salzsäure, nicht in Wasser und Essigsäure löst, und beim Erwärmen der salzsauren Lösung Krystalle von krokonsaurem Baryt absetzt. — Das rothe unlösliche Bleisalz, $C^{10}H^2Pb^2O^{10}$, hält 58,95 Proc. Blei (Rechn. = 59,31 Proc. Pb). Lerch.

	Kalisalz.		Lerch.		Barytsalz.		Lerch.
10 C	60	27,22	27,02	10 C	60	21,51	21,25
2 H	2	0,91	1,13	2 H	2	0,72	0,76
2 K	78,4	35,57	35,16	2 Ba	137	49,10	48,40
10 O	80	36,30	36,69	10 O	80	28,67	29,59
$C^{10}H^2K^2O^{10}$	220,4	100,00	100,00	$C^{10}H^2Ba^2O^{10}$	279	100,00	100,00

10. *Hydrothiokrokonsäure.* — $C^{10}H^4S^2O^8 = C^{10}H^2O^6,S^2H,O^2H$. Wird durch Behandeln von Krokonsäure mit Hydrothion unter Abscheidung von Schwefel gebildet. $C^{10}H^2O^{10} + 4HS = C^{10}H^4S^2O^8 + 2S + 2HO$. — Rothgelbes Gummi, welches sauer reagirt und sich mit rothgelber Farbe leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze, mit den übrigen Oxyden rothe Niederschläge, mit salpetersaurem Silberoxyd Schwefelsilber; auch die übrigen Salze werden durch Umkrystallisiren oder durch Alkalien leicht unter Bildung von krokonsaurem Salz und Austritt von Schwefel zerlegt. — Das *Barytsalz*, $C^{10}H^3BaS^2O^8$, ist orange gefärbt und hält 30,11 Proc. Ba. Lerch.

	Bleisalz.		Lerch.
10 C	60	16,44	16,54
2 H	2	0,55	0,78
2 Pb	207	56,71	57,30
2 S	32	8,77	8,31
8 O	64	17,53	17,07
$C^{10}H^2Pb^2S^2O^8$	365	100,00	100,00

Chlorkern $C^{10}ClH^3O^2$.

* Chlorpyromucyl (V, 492).

$C^{10}ClH^3O^4 = C^{10}ClH^3O^2,O^2$.

Lies-Bodart. *Compt. rend.* 43, 391; *Ann. Pharm.* 100, 327; *Lieb. Kopp* 1856, 456.

Wird durch Fünffach-Chlorphosphor aus Brenzschleimsäure erzeugt. — Lichtbrechende reizende Flüssigkeit von 170° Siedpunkt, welche sich mit Wasser in Brenzschleimsäure und Salzsäure, mit Ammoniak in Salmiak und Pyromucamid zerlegt.

			Lies-Bodart.
10 C	60	46,00	45,71
Cl	35,5	27,17	27,35
3 H	3	2,29	2,36
4 O	32	24,54	24,58
$C^{10}ClH^3O^4$	130,5	100,00	100,00

Amidkern $C^{10}AdH^3O^2$.

Brenzschleimamid (V, 492).

$C^{10}NH^5O^4 = C^{10}AdH^3O^2,O^2$.

Schwanert. *Ann. Pharm.* 116, 281.

Pyromucamid (V, 492)?

Wird durch Erhitzen von Brenzschleimvinester mit Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 110°, Schwanert, durch Einwirken von Ammoniak auf Chlorpyromucyl, Lies-Bodart (*Compt. rend.* 43, 391), erhalten. — Weisse Warzen, welche bei 100° in zarten Nadeln sublimiren. Löst sich in Weingeist.

	Neben Vitriolöl.		Schwanert. Mittel.
10 C	60	54,06	54,09
N	14	12,61	12,79
5 H	5	4,50	4,53
4 O	32	28,83	28,59
$C^{10}AdH^3O^4$	111	100,00	100,00

Isomer mit Carbopyrrolsäure.

* Carbopyrrolsäure (V, 493).

$C^{10}NH^5O^4 = C^{10}AdH^3O^4$.

Schwanert. *Ann. Pharm.* 116, 272.

Man erhitzt Carbopyrrolamid mit überschüssigem Barytwasser auf 100° einige Stunden oder so lange sich noch Ammoniak entwickelt, scheidet aus der Lösung den überschüssigen Baryt durch

Kohlensäure, lässt das Barytsalz krystallisiren und zerlegt seine kalt conc. wässrige Lösung mit überschüssiger conc. Salzsäure, wobei sic die Carbopyrrolsäure in weissen Flocken ausscheidet. Sie wird s gleich abfiltrirt, etwas gewaschen, gepresst und aus wässrigem Wei geist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Kleine weisse oder graue Säulen von saurer R action. Sublimirt bei 190° unverändert in breiten federartige Krystallen.

		Bei 100°.		Schwanert.
10	C	60	54,06	54,28
	N	14	12,61	
5	H	5	4,50	4,52
4	O	32	28,83	
	$C^{10}NH^5O^4$	111	100,00	

Zerfällt bei wenig über 190° in Pyrrol (VII, 476) und Kohler säure. $C^{10}NH^5O^4 = C^8NH^5 + 2CO^2$. — Die wässrige oder weinge stige Säure scheidet beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Ent wicklung von Kohlensäure Pyrrolroth (VII, 475) aus. Diese Zersetzun erfolgt auch beim Einleiten von salpetriger Säure, ohne dass ein stickstofffreie Säure gewonnen wird.

Carbopyrrolsäure löst sich in *Wasser*.

Barytsalz. — Grosse weisse oder grauweisse dünne und biegsam Blätter, welche sich in Wasser und Weingeist lösen. Entwickelt bei Schmelzen mit Kalihydrat, nicht beim Kochen mit Kalilauge Am moniak.

		Bei 100°.		Schwanert. Mittel.
10	C	60	33,61	32,62
	N	14	7,84	7,77
4	H	4	2,24	2,86
4	O	32	17,94	18,47
	Ba	68,5	38,37	38,28
	$C^{10}NH^4BaO^4$	178,5	100,00	100,00

Bleisalz. — Man kocht wässrige Carbopyrrolsäure mit frisc gefälltem Bleioxydhydrat und verdunstet das Filtrat. — Kleine weiss perlglänzende Schuppen. — Löst sich schwer in Wasser, leichter i Weingeist.

	Bei 100°.		Schwanert.
$C^{10}NH^4O^4$	110	51,40	
Pb	104	48,60	48,43
$C^{10}NH^4PbO^4$	214	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist*.

Carbopyrrolamid (V, 493).

$C^{10}N^2H^6O^2 = C^{10}NH^4AdO^2$.

Schwanert. *Ann. Pharm.* 116, 269.

Ist der V, 493 als Bipyromucamid bezeichnete Körper, von welchem Schwanert zeigte, dass er als Amid der Carbopyrrolsäure zu betrachten.

Man unterwirft trocknes und zerriebenes schleimsaures Ammoniak zu je 100 Gramm der Destillation, wobei sich in der Vorlage Krystalle von kohlensaurem Ammoniak, Oeltropfen von Pyrrol (VII, 76) und wässriges Carbopyrrolamid verdichten. Man hebt das Oel ab, engt die wässrige Lösung ein und reinigt die anschiessenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Thierkohle.

Eigenschaften. S. V, 493. Schmelzpunkt 176°5, erstarrt bei 133° krystallisch.

			Schwanert.
10 C	60	54,54	55,13
2 N	28	25,45	25,25
6 H	6	5,45	5,65
2 O	16	14,56	13,97
$C^{10}N^2H^6O^2$	110	100,00	100,00

Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Carbopyrrolsäure und Ammoniak. $C^{10}N^2H^6O^2 + BaO,HO = C^{10}NH^4BaO^4 + NH^3$.

Stickstoffkern $C^{10}NH^5$.

* Pyridin (V, 495).

$C^{10}NH^7 = C^{10}NH^5,H^2$.

Anderson. *Edinb. Phil. Trans.* 20, 2, 247; *Ann. Pharm.* 80, 55; *Lieb. Kopp* 1851, 475. — *Phil. Mag.* (4) 9, 145 und 214; *Ann. Pharm.* 94, 364; *Lieb. Kopp* 1854, 491. — *Ann. Pharm.* 96, 200; *Chem. Centr.* 1856, 2; *Lieb. Kopp* 1855, 553. — *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 335; *Lieb. Kopp* 1857, 393.

Bildet einen Bestandtheil des bei der trocknen Destillation von Knochen entstehenden Brenzöls und wird aus diesem nach V, 286 geschieden, wobei es den bei 115° übergehenden Antheil bildet. Anderson. S. auch VI, 262. — Auch bei der trocknen Destillation des Cinchonins (VII, 1631), des Schiefers von Dorsetshire, Williams (*Phil. Mag.* (4) 8, 309; *J. pr. Chem.* 64, 53); der Steinkohlen, Williams (*Edinb. New Phil. J. new Series* 2, 324; *J. pr. Chem.* 67, 247), Thenius (*Chem. Centr.* 1862, 33), des irischen Torfs, Church u. Owen (*Phil. Mag.* (4) 20, 110; *Chem. Centr.* 1860, 803), tritt ausser anderen Basen (VII, 604) Pyridin auf. Halten diese Basen Anilin, so kann dasselbe durch Salpetersäure, welche Pyridin nicht verändert, zerstört werden, Anderson; zur Trennung vom Picolin dient auch die gebrochene Krystallisation der Platindoppelsalze. Williams.

Bildung. Digerirt man weingeistiges Azodinaphtyldiamin, $C^{40}N^3H^{15}$, mit conc. Salzsäure und Zinn, so bildet sich ausser Ammo-

niak, salzsaurem Naphtylamin und Naphtyldiamin regelmässig eine kleine Menge Pyridin, welches in die beim Auskrystallisiren der salzsauren Basen bleibende Mutterlauge übergeht. Destillirt man diese Mutterlauge mit Aetzkali, dampft das Destillat mit Salzsäure ein, löst den Rückstand zur Entfernung von Salmiak in Weingeist und behandelt den beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibenden Rückstand mit rauchender Salpetersäure, so werden noch vorhandenes Naphtylamin und Naphtyldiamin zerstört, während das Pyridin durch nochmaliges Destilliren mit Aetzkali gewonnen, an Salzsäure gebunden und vom Salmiak durch Weingeist getrennt wird. Perkin (*Chem. Soc.* [2] 3, 173; *Ann. Pharm.* 137, 359).

Eigenschaften. Farbloses durchsichtiges Oel von stechendem Geruch, welches sich nicht an der Luft färbt. Dampfdichte = 2,92 bei 143°, 2,912 bei 164°. Anderson (Rechn. = 2,743).

Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
116°7	0,9858 bei 0°	Anderson.
115°	0,924 bei 22°	Thenius.
118°5	—	Davidson.

				Anderson.
10	C	60	75,94	75,84
	N	14	17,73	
5	H	5	6,33	6,82
	$C^{10}NH^5$	79	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird durch Kochen mit conc. *Salpetersäure* oder mit *Chromsäure* nicht verändert, welche Säuren nur die Beimengungen unreinen Pyridins zerstören. — 2. *Iodtinctur* bildet beim Eindampfen Hydriod-Pyridin und wenig braune leicht zersetzbare Krystalle. — 3. Erstarrt im *Bromdampfe* zur Krystallmasse, welche Hydrobrom-Pyridin hält und sich bis auf wenig braune Flocken in Wasser löst; aus wässrigem Pyridin fällt Bromwasser rothes Harz, durch Salzsäure unter Freiwerden von Brom zersetzbar. — 4. Wässriges Pyridin verschluckt *Chlorgas*, bräunt sich und entwickelt stechenden Geruch, worauf Kali Pyridin und braunes Harz ausscheidet. Ueberschüssiges Pyridin, welches man in der Kälte in Chlorgas einbringt, erstarrt zu farblosen Krystallen, aus welchen Wasser salzsaures Pyridin aufnimmt, ein weisses amorphes Pulver zurücklassend, welches sich dem Trichlorpicolin ähnlich verhält. — 5. Wird durch *Iodvinafer* in Hydriod-Aethylpyridin, Anderson, durch *Zweifach-Bromvine* in die Bromverbindung des Aethylenbypyridylammoniums verwandelt. Davidson (*Ann. Pharm.* 121, 254).

Die Zersetzung des Platindoppelsalzes s. unten.

Pyridin löst sich nach jedem Verhältniss in *Wasser*. — Es vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren *Salzen*. Es fällt die Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze in der Kälte, Nickelsalze in

der Hitze, der letztere Niederschlag löst sich in überschüssigem Pyridin. Aus Kupferoxydsalzen fällt Pyridin blassblauen Niederschlag, in überschüssigem Pyridin mit tief blauer Farbe löslich. Die durch Vereinigung von Pyridinsalz mit Metallsalzen gebildeten Doppelsalze sind durch überschüssiges Pyridin nicht zerlegbar.

Schwefelsaures Pyridin. — $C^{10}NH^5,2(HO,SO^3)$. Bleibt beim Verdunsten von Pyridin mit überschüssiger Schwefelsäure als zerfliessliche Krystallmasse, in Weingeist und Wasser nach allen Verhältnissen, nicht in Aether löslich. Hält 45,50 Proc. Schwefelsäure (Rechn. = 45,19 Proc. SO^3).

Hydriod-Pyridin bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche Tafeln, *Hydrobrom-Pyridin* zerfliessliche spiessige Krystalle.

Salzsaures Pyridin. — Syrup, welcher langsam krystallisch erstarrt. Sublimirt in der Hitze unverändert. Zerfliesslich, löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether.

Salpetersaures Pyridin. — Pyridin gesteht beim Vermischen mit Salpetersäure zum Krystallbrei. — Lange Nadeln und Säulen, welche beim Erhitzen schmelzen, als dickes Oel destilliren oder bei sehr langsamem Erhitzen als Wolle sublimiren; zuweilen zeigen sich auch rothe Dämpfe. — Löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist und nicht in Aether.

	Bei 100°.		Anderson. Mittel.
10 C	60	42,25	42,25
2 N	28	19,73	
6 H	6	4,22	4,31
6 O	48	33,80	
$C^{10}NH^5,HO,NO^5$	142	100,00	

Chlorzink-salzsaures Pyridin. — Vermischt man Zinkvitriol mit Pyridin und setzt Salzsäure zum Wiederlösen des gefällten Zinkoxyds zu, so erscheint ein krystallischer Niederschlag des Doppelsalzes, welcher aus kochendem Wasser in langen Nadeln anschiesst. — In gleicher Weise wird aus Pyridin, *Kupfervitriol* und Salzsäure ein in bläulichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten, auch *Mangan-*, *Nickel-* und *Eisenoxydulsalze* bilden sehr leicht lösliche Doppelsalze.

Chlorplatin-salzsaures Pyridin. — Schöne platte Säulen, welche sich in kochendem Wasser, weniger in Weingeist und nicht in Aether lösen. Anderson. Tief orangegelbe strahlige Nadeln mit 34,60 Proc. Platin. Williams. — Zerlegt sich bei anhaltendem Kochen seiner wässrigen, von überschüssigem Chlorplatin freien Lösung unter Bildung von salzsaurem Platinopyridin, oder falls überschüssiges Pyridin zugesetzt wurde von salzsaurem Platosopyridin.

			Anderson.	Williams.	Perkin. Aus Azodinaphtyldiamin.
10 C	60	21,03	20,89	21,05	
N	14	4,93			
6 H	6	2,10	2,27	2,28	
3 Cl	106,5	37,34			
Pt	98,7	34,60	34,43	34,48	35,02
$C^{10}NH^5,HCl,PtCl^2$	285,2	100,00			

Chlorgold-salzsaures Pyridin. — Citrongelbes Krystallpulver aus heissem Wasser in gelben Nadeln anschiessend. Löst sich nicht in Weingeist.

			Anderson.
10 C	60	14,32	14,84
N	14	3,34	
6 H	6	1,43	1,89
4 Cl	142	33,90	
Au	197	47,01	46,71
$C^{10}NH^5,HCl,AuCl^3$	419	100,00	

Pyridin löst sich leicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen.*

* Platosopyridin und Platinopyridin (V, 495).

$C^{10}NH^4Pt$ und $C^{10}NH^3Pt$.

Anderson. *Ann. Pharm.* 96, 200; *Chem. Centr.* 1856, 2; *Lieb. Kopp* 1855, 555

Chlorplatin-salzsaures Pyridin zerlegt sich, wenn seine wässrige von überschüssigem Chlorplatin freie Lösung gekocht wird, unter Ausscheidung eines schwefelgelben Pulvers, in welches durch 5- bis 6-tägiges Kochen die ganze Menge des Platindoppelsalzes verwandelt wird. Dieses Pulver ist salzsaures Platinopyridin, es entsteht rascher wenn man während des Siedens die zur Neutralisation der gebildeten Salzsäure ($C^{10}NH^5,HCl,PtCl^2 = C^{10}NH^3Pt,2HCl + HCl$) hinreichende Menge Pyridin zusetzt. Aber beim Kochen mit überschüssigem Pyridin färbt sich die Lösung dunkel und lässt beim Verdunsten und Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser Krystalle von salzsaurem Platosopyridin.

a. *Platosopyridin.* $C^{10}NH^4Pt$. — Das *salzsaure Salz* krystallisirt aus kochendem Weingeist in kleinen Nadeln.

			Anderson.
10 C	60	28,14	28,31
N	14	6,58	
5 H	5	2,34	2,48
Cl	35,5	16,65	16,69
Pt	98,7	46,29	45,83
$C^{10}NH^4Pt,HCl$	213,2	100,00	

b. *Platinopyridin.* $C^{10}NH^3Pt$. — Das *2-fach-salzsaure Salz* wird wie angegeben erhalten und durch Waschen mit kochendem Wasser gereinigt. — Löst sich nicht in Wasser und Säuren.

				Anderson.	Perkin.
10	C	60	24,12	24,30	23,98
	N	14	5,65		
5	H	5	2,01	2,14	2,20
2	Cl	71	28,54	28,56	
	Pt	98,7	39,68	39,60	39,43
$C^{10}NH^3Pt,2HCl$		248,7	100,00		

Perkin's Salz war mit Pyridin aus Azodinaphtyldiamin dargestellt.

Zweifach-salzsaures Platinopyridin zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Freiwerden von Pyridin, Platinopyridin wird so nicht isolirt erhalten. Durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd liefert es leicht lösliches amorphes *schwefelsaures* oder *salpetersaures Platinopyridin*; bei ungenügendem Kochen mit Silbersalpeter werden als Zwischenproducte bei dieser Zerlegung auch gelbe chlorhaltige Krystalltafeln erhalten. Das *1-fach-chromsaure Platinopyridin*, $C^{10}NH^3Pt,HO,CrO^3$, ist ein orangerother Niederschlag, welchen 2-fach-chromsaures Kali aus dem schwefelsauren Salze fällt.

Erkältet man die Lösung von Chlorplatin-salzsaurem Pyridin vor der vollständigen Umwandlung zu Platinopyridinsalz, so fallen dem Iodblei ähnliche goldgelbe Blättchen nieder, welche *Chlorplatin-salzsaures Pyridin mit 2-fach-salzsaurem Platinopyridin* sind. Anderson.

		Blättchen.		Anderson.
20	C	120	23,47	22,70
2	N	28	5,26	
11	H	11	2,06	2,30
5	Cl	177,5	33,24	32,75
2	Pt	197,4	36,97	36,61
$C^{10}NH^5,HCl,PtCl^2 + C^{10}NH^3Pt,2HCl$		533,9	100,00	

* Aethyl- oder Vinepyridin (V, 495).

$C^{14}NH^9 = C^{10}NH^4(C^4H^5)$.

Anderson. *Phil. Mag.* (4) 9, 145 und 214; *Ann. Pharm.* 94, 364; *Lieb. Kopp* 1854, 491.

Wird als Hydriod-Aethylpyridin durch Erhitzen von Pyridin mit Iodvinafer erhalten, welches Salz beim Zerlegen seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd wässriges Aethylpyridin liefert, dem Aethylpicolin durchaus ähnlich. — Die *Hydriodverbindung* bildet silberglänzende Tafeln, leicht löslich in Wasser. — Das *Platindoppelsalz* bildet granatrothe rhombische Tafeln, das *Golddoppelsalz* gelbe Tafeln, welche sich wenig in kaltem Wasser lösen und durch Kochen damit zersetzt werden.

Hydriod-Aethylpyridin.				Anderson.	Platindoppelsalz.				Anderson.
14	C	84	35,89	36,17	14	C	84	26,81	26,33
	N	14	6,04	5,70		N	14	5,56	
10	H	10	4,27	4,59	10	H	10	3,19	2,92
	J	127	53,80	53,54	3	Cl	106,5	32,93	
						Pt	98,7	31,51	31,62
$C^{14}NH^{10}J$		235	100,00	100,00	$C^{14}NH^{10}Cl,PtCl^2$		313,2	100,00	

Das Platindoppelsalz wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser in entsprechender Weise wie Chlorplatin-salzsaures Pyridin zersetzt. — Kocht man dasselbe einige Minuten mit Ammoniakwasser, so fällt kohlensaures Ammoniak aus der farblos gewordenen Lösung anderthalb-kohlen-salzsaures Diplatinamin (III, 754,H) als weissen Niederschlag. ANDERSON (*Ann. Pharm.* 96, 203).

* Aethylenbipyridylverbindungen (V, 495).

DAVIDSON. *Roy. Soc. Proc.* 11, 261; *Chem. Soc.* 14, 161; *Ann. Pharm.* 121, 254; *Lieb. Kopp* 1861, 499.

Ein Gemisch von Pyridin mit Zweifach-Bromvine färbt sich beim Stehen braun und gesteht, wenn es nach Zusatz von $^1/_6$ Maass Weingeist einige Stunden auf 100° erhitzt wird, zur gefärbten Krystallmasse, welche man durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. Diese, durch Vereinigung von 1 At. Zweifach-Bromvine mit 2 At. Pyridin entstandenen Krystalle sind Zweifach-Brom-Aethylenbipyridylammonium, $C^4H^4,2C^{10}H^5,N^2,Br^2$; sie geben an feuchtes Silberoxyd ihr Brom gegen Wasserreste ab, wobei die wässrige Base als stark alkalische Flüssigkeit erhalten wird. Bei gewöhnlicher Temperatur und rascher beim Kochen färbt sich die Lösung der freien Base violettroth, scheidet ein braunes Pulver ab und entwickelt Heliotropgeruch.

Die *Bromverbindung* bildet perlglänzende oder seidenglänzende Tafeln, welche sich sehr leicht in Wasser, auch leicht in kochendem Weingeist lösen und beim Erkalten aus dieser Lösung, nicht aus der wässrigen krystallisiren. Die *Chlorverbindung*, $C^4H^4,2C^{10}H^5,N^2,Cl^2$, wird durch Zersetzen der Bromverbindung mit Chlorsilber in sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. — Das *Platindoppelsalz*, $C^{24}N^2H^{14}Pt^2Cl^6 = C^4H^4,2C^{10}H^5,N^2,Cl^2 + 2PtCl^2$, ist ein gelber amorpher Niederschlag, welcher sich nicht in Wasser und Weingeist löst und aus der Lösung in kochender conc. Salzsäure beim Erkalten in kleinen glänzenden gelben Tafeln anschiesst.

Stammkern $C^{10}H^8$.

* *Isopren* (V, 495). — Unter den Produkten der trocknen Destillation des Kautschuks und der Guttapercha findet sich ein bei 37 bis 38° siedender Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^8$, von 0,6823 spec. Gew. bei 20°, 2,40 Dampfdichte (Rechn. = 2,35); welcher sich an der Luft verdickt, durch Bildung von Ozon bleichend wird und dann beim Destilliren einen plötzlich erstarrenden weissen amorphen Rückstand = $C^{10}H^8O$ zurücklässt. Dieser Kohlenwasserstoff ist WILLIAMS' Isopren. WILLIAMS (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 10, 516; *J. pr. Chem.* 83, 188; *Lieb. Kopp* 1860, 495). S. auch VII, 1763 und 1759.

* Valerylen (V, 495).

$C^{10}H^8$.

Reboul. *Compt. rend.* 58, 214; *Ann. Pharm.* 131, 238; *Phil. Mag.* (4) 27, 501. — *Compt. rend.* 58, 974; *Ann. Pharm.* 132, 117; *Lieb. Kopp* 1864, 505. — *Compt. rend.* 60, 803; *Ann. Pharm.* 135, 372; *Lieb. Kopp* 1865, 509. — *Compt. rend.* 64, 284; *Ann. Pharm.* 143, 321. — *Compt. rend.* 64, 419; *Ann. Pharm.* 143, 372; *Krit. Zeitschr.* 10, 173.

Wird durch mehrstündiges Erhitzen von Monobromamylen mit heiss gesättigtem weingeistigen Kali auf 140° gebildet und scheidet sich auf Zusatz von Wasser als Oel aus, welches man durch Waschen vom anhängenden Weingeist, durch Fractioniren vom schwerer flüchtigen Monobromamylen sondert.

Farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Lauchgeruch. Dampfdichte = 2,3568 (Rechn. = 2,354). Siedpunct 44 bis 46° bei 0,745 Meter Druck, Reboul, nach dem Rectificiren über Natrium = 41 bis 42°. H. L. Buff. Spec. Gew. bei 17° = 0,685 bis 0,6895. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 147).

			Reboul.	Buff. Mittel.
10 C	60	88,23	87,31	88,05
8 H	8	11,76	12,04	11,72
$C^{10}H^8$	68	100,00	99,35	99,77

Vereinigt sich nicht mit *Halb-Chlorkupfer-Ammoniak* und löst sich nicht in *Wasser*.

Wird durch *Vitriolöl*, auch noch durch solches, welches mit seinem halben bis ganzen Maass Wasser verdünnt ist, heftig unter lebhafter Wärmeentwicklung angegriffen, wobei Bivalerylenhydrat, Trivalerylen und, besonders reichlich bei Anwendung von nicht oder weniger verdünntem Vitriolöl, höhere Polymere des Valerylens entstehen; eine gepaarte Schwefelsäure wird nicht gebildet. Tropft man Valerylen langsam in erkältetes Vitriolöl, so lösen sich die ersten Antheile, dann scheidet sich ein tief violettrothes Oel ab, während sich auch die unterstehende Säure färbt. Indem man mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge wäscht, wird ein gelbes Oel erhalten, aus dem sich durch gebrochene Destillation sondern lassen: 1. *Bivalerylenhydrat*, $C^{20}H^{16},H^2O^2$. Leichter als Wasser, von starkem und angenehmen Geruch nach Pfeffermünz und Terpenthin, 175 bis 177° Siedpunkt. — 2. *Trivalerylen*, $C^{30}H^{24}$. Gelbes Oel von Terpenthingeruch, 265 bis 275° Siedpunkt, 0,862 spec. Gew. bei 15°. — 3. Bei höherer Temperatur übergehende Polymere. — Wie Vitriolöl wirkt auch *Chlorzink* bei 160 bis 180°.

Valerylen vereinigt sich entweder mit 2 At. *Brom*, 1 At. *Hydrobrom*, *Hydrochlor*, *Essigsäure* nach Art zweiwerthiger Radicale, oder nach Art vierwerthiger mit 4 At. Brom, 2 At. Säure, so 2 Reihen von Verbindungen bildend.

a. Zweiwerktige Reihe.

1. *Valerylenmonhydrat.* — $C^{10}H^{10}O^2 = C^{10}H^8,H,HO^2$. Wird durch Zerlegen von Einfach-essigsaurem Valerylen mit gepulvertem Kalihydrat erhalten.

— Leichte Flüssigkeit von 115 bis 120° Siedpunkt und Gewürzgeruch. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff und gesteht zur festen durch Wasser zersetzbaren Verbindung. — Löst sich nicht in Wasser.

2. *Einfach-Hydriod-Valerylen.* — $C^{10}H^9I = C^{10}H^8,HI$. Durch Schütteln von Valerylen mit rauchender Hydriodsäure zu erhalten, wobei auch die zweifach-saure Verbindung entsteht. — Schwere dünne Flüssigkeit von 140 bis 142° Siedpunkt, unlöslich in Wasser.

3. *Zweifach-Bromvalerylen.* — $C^{10}H^8Br^2$. Tropft man Brom vorsichtig in stark erkältetes Valerylen, so lange die Farbe des Broms noch augenblicklich verschwindet, so wird ein Gemenge von Zweifach- und Vierfach-Bromvalerylen erhalten, in dem ersteres vorwaltet und aus dem es sich durch Rectificiren als zwischen 166 und 172° siedender Antheil, nicht ohne Zersetzung des Restes sondern lässt. — Bildet mit weingeistigem Kali Bromkalium, Monobromvalerylen, Valylen und Valerylen, auch hält der zwischen 170 und 175° übergehende Theil der Producte, meist aus unzersetztem Zweifach-Bromvalerylen bestehend, wenig der Verbindung $C^{10}H^8,Br,(C^4H^5O^2)$, also eines Zweifach-Bromvalerylens, in welchem 1 At. Brom durch Oxäthyl, $C^4H^5O^2$, ersetzt ist.

4. *Einfach-Hydrobrom-Valerylen.* — $C^{10}H^9Br = C^{10}H^8,HBr$. Valerylen erhitzt und röthet sich bei anhaltendem Schütteln mit wässriger Hydrobromsäure und wird zum schweren Oel, welches nach dem Waschen mit alkalischem Wasser in viel Einfach-Hydrobromvalerylen von 112° und wenig der *Zweifach-Hydrobromverbindung* von 170 bis 175° Siedpunkt gesondert werden kann. — Vereinigt sich mit 2 At. Brom zu flüssigem *Zweifach-Brom-Hydrobrom-Valerylen* $= C^{10}H^8,HBr,Br^2$.

5. *Einfach-Hydrochlor-Valerylen.* $C^{10}H^9Cl = C^{10}H^8,HCl$. Valerylen vereinigt sich mit rauchender Salzsäure sehr langsam in der Kälte, aber bei 8-stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wird eine violettbraune Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Waschen mit alkalischem Wasser beim Destilliren unverändertes Valerylen übergehen lässt, dem gegen 100° siedendes Einfach-, gegen 150° siedendes Zweifach-Hydrochlor-Valerylen, endlich noch polymere Valerylene folgen. — Leichte stark riechende Flüssigkeit von 100° Siedpunkt; unlöslich in Wasser.

6. *Einfach-essigsaures Valerylen.* — $C^{10}H^8,C^4H^4O^4$. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr Zweifach-Hydrobrom-Valerylen 8 Stunden mit in Aether vertheiltem essigsauren Silberoxyd auf 100°, so geht nach dem Verjagen des Aethers bei der gebrochenen Destillation zwischen 120 und 145° die einfach-, gegen 200 bis 210° die zweifach-essigsaure Verbindung über, von denen die letztere als ursprünglich erzeugtes Product zu betrachten, dessen partielle Spaltung das Monoacetat und Essigsäure liefert. — Man reinigt durch Waschen mit wässriger Soda, Entwässern und Destilliren. — Leichte Flüssigkeit von angenehmem durchdringenden Geruch, 135° Siedpunkt. Löst sich nicht in Wasser. Durch Kalihydrat unter Bildung von Valerylenmonhydrat zerlegbar.

b. Vierwerthige Reihe.

1. *Vierfach-Bromvalerylen.* — $C^{10}H^8,Br^4$. Bildet sich bei längerem Stehen von Brom mit Valerylen als sehr schwere dicke Flüssigkeit, welche bei — 10° nicht gesteht, und ferner beim Zusammenbringen von Brom mit Zweifach-Bromvalerylen. Diese Processe verlaufen im Sonnenlichte rascher, doch werden dann ausserdem auch Krystalle von *Vierfach-Brom-Monobromvalerylen*, $C^{10}H^7Br,Br^4$ erhalten, welche je nachdem man Valerylen oder Zweifach-Bromvalerylen anwandte, von einander verschieden sind. Es sind bei Anwendung von Valerylen Warzen, welche aus rhombischen sich vielfach kreuzenden

Blättern bestehen, beim Erhitzen schmelzen und ohne Zersetzung destilliren; bei Anwendung von Zweifach-Bromvalerylen werden dagegen nicht schmelzbare, sublimirbare Krystalle erhalten, welche von den ersten verschiedene Löslichkeit in Aether zeigen. — Vierfach-Bromvalerylen verhält sich wie Zweifach-Bromvalerylen gegen weingeistiges Kali.

2. *Zweifach-Hydrochlor-Valerylen.* — $C^{10}H^8,H^2Cl^2$. Schwere in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 150 bis 152° Siedpunkt.

3. *Zweifach-essigsaures Valerylen.* — $C^{10}H^8,2C^4H^4O^4$. Neben der einfach-essigsauren Verbindung durch Erhitzen von Zweifach-Hydrobrom-Valerylen mit essigsaurem Silberoxyd erhalten, bildet es eine dickliche in Wasser unlösliche, gegen 205° siedende Flüssigkeit, welche durch Kalihydrat unter Bildung von essigsaurem Kali zerlegt wird.

Guajacen (V, 495). $C^{10}H^8,O^2$. S. die Nachträge Band VII, 1676.

Angeliksäure (V, 496).

$C^{10}H^8O^4 = C^{10}H^8,O^4$.

Chiozza. *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 435; *Ann. Pharm.* 86, 261; *Lieb. Kopp* 1853, 432.

Jaffé. *Ann. Pharm.* 135, 291; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 452; *Lieb. Kopp* 1865, 321.

Vorkommen und Bildung. Als Glycerid neben Crotonsäure und anderen Säuren im fetten Oel des Crotonsamens (VII, 1516). Schlippe (*Ann. Pharm.* 105, 25). — Bildet sich neben Oreoselin beim Kochen von Peucedanin (VI, 84), Wagner, neben Laserol beim Kochen von Laserpitin (VII, 2065) mit weingeistigem Kali. Feldmann. Scheint neben anderen Säuren bei Oxydation von baldriansaurem Alkali mit Uebermangansäure zu entstehen. Neubauer (*Ann. Pharm.* 106, 62).

Die von Gerhardt beobachtete Bildung von Angeliksäure beim Behandeln von Römisch-Kamillenöl (VII, 287) mit Kali erfolgt in folgender Weise. a. Das Oel verbindet sich mit Kali zur röthlichen Gallerte, aus welcher es durch Wasser unverändert geschieden wird; — b. die Masse entwickelt bei gelindem Erhitzen Wärme und Wasserstoff, wobei der Kohlenwasserstoff verdampft und angeliksaures Kali erzeugt wird; — c. bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt das angeliksaure Kali in propionsaures und essigsaures Salz; Baldriansäure wird dabei überhaupt nicht erhalten. Chiozza.

Darstellung. Aus Römisch-Kamillenöl. Man verreibt 30 Th. Oel mit 25 Th. Kalihydrat innig zur Gallerte, erwärmt vorsichtig 1 bis 2 Minuten oder bis aufsteigende weisse Dämpfe das Eintreten der Reaction anzeigen, entfernt das Feuer und rührt um, bis die Masse trocken und krümlich geworden. Sie wird in Wasser gelöst, vom aufsteigenden Oel durch Abheben und Schütteln mit Aether befreit, worauf man die Angeliksäure durch verdünnte Schwefelsäure als Oel abscheidet, abhebt und in der Kälte krystallisiren lässt. Die Krystalle werden durch Pressen und Waschen mit Aether gereinigt; die Mutterlauge liefert bei langem Stehen, auch beim Durchleiten von salpetriger Säure noch mehr von ihnen, hält also vielleicht eine flüssige Angeliksäure, welche sich zur krystallisirten wie Oelsäure zu Elaïdinsäure verhält. So werden 30 Proc. vom Oel an Angeliksäure erhalten. Jaffé.

Den Schmelzpunkt fand Jaffé zu 45°, Feldmann zu 44°. — Zerfällt beim Schmelzen mit *Kalihydrat* zu propionsaurem und essigsaurem Salz. Chiozza. — Bildet mit 2 At. *Brom*, ohne Hydrobrom

zu entwickeln, die Säure $C^{10}H^8Br^2O^4$. Cahours (*Compt. rend.* 54, 506; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 81), Jaffé's Bromangeliksäure; Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° erzeugt kein bromreicheres Product. Jaffé. — Bei 18-stündigem Erhitzen von Angeliksäure mit *Hydriodsäure* auf 110°, oder mit *Iodphosphor* tritt Baldriansäuregeruch auf, doch bleibt die meiste Angeliksäure unverändert. Jaffé.

Die Säure löst sich kaum in kaltem *Wasser*, in heissem weniger als in Aether und Weingeist. Jaffé. — Ihre Salze fällen *Eisenoxydsalze* dunkelgelb. Schlippe.

Angeliksäureanhydrid. S. VI, 80. Die daselbst gegebene Formel ist durch die folgende: $C^{20}H^{14}O^6 = C^{10}H^7O^3, C^{10}H^7O^3$ zu verbessern. — Ueber *Nitroangeliksäure*, $C^{10}XH^7O^4$, s. bei Nitrobaldriansäure.

* Methylcrotonsäure (V, 499).

$C^{10}H^8O^4 = C^{10}H^8, O^4$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 10; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Wird aus Methylcrotonvinester durch Zerlegen mit kochendem weingeistigen Kali, Abdampfen und Destilliren des wässrigen Kalisalzes mit Schwefelsäure erhalten.

Glänzende Nadeln von Gewürzgeruch. Schmilzt bei 62° und erstarrt krystallisch. — Zerfällt beim Erhitzen mit *Kalistücken* unter Wasserstoffentwicklung in propionsaures und essigsaures Salz: $C^{10}H^8O^4 + 2KHO^2 = C^6H^5KO^4 + C^4H^3KO^4 + 2H$.

Löst sich reichlicher in *Wasser* als Aethylcrotonsäure. — Das *Barytsalz*, $C^{10}H^7BaO^4$, aus kohlensaurem Baryt und der wässrigen Säure zu erhalten, ist schwierig krystallisirbar, sehr leicht in Wasser löslich.

Methylcrotonsaures Silberoxyd. — Wird aus dem wässrigen Barytsalz durch Silbersalpeter als weisses Krystallpulver geschieden. Sehr wenig löslich in Wasser.

	Im Vacuum.	Frankland u. Duppa.	
10 C	60	28,99	29,35
7 H	7	3,38	3,63
4 O	32	15,46	15,06
Ag	108	52,17	51,96
$C^{10}H^7AgO^4$	207	100,00	100,00

* Methylcrotonvinester (V, 499).

$C^{14}H^{12}O^4 = C^4H^5O, C^{10}H^7O^3$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 9; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Bildung. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor auf Aethomethoxalvinester. S. Aethylcrotonvinester.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche brennend schmeckt, hartnäckig und widrig riecht, bei 156° siedet. Leichter als Wasser. — Wird durch weingeistiges Kali zerlegt. — Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether.

Asafoetidaöl (V, 499). — Das durch Destillation von Asafoetidaöl mit Wasser zu gewinnende flüchtige Oel, welches Hlasiwetz untersuchte, hält Gmelin für ein Gemenge der Verbindungen $C^{10}H^8,HS$ und $C^{10}H^8,S^2$. S. VII, 1807 und 1808.

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^2$.

Citrakonsäure (V, 499).

$C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^6O^2,O^6$.

Gottlieb. *Ann. Pharm.* 77, 265; *Compt. chim.* 1851, 113; *Chem. Gaz.* 1851, 233; *Lieb. Kopp* 1851, 394.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 350; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 117; *Lieb. Kopp* 1861, 373. — *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 94; *N. Ann. Chim. Phys.* 66, 482; *Lieb. Kopp* 1862, 313.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 129; vorl. Anz. *Compt. rend.* 54, 175 und 506; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 74 und 79; *Lieb. Kopp* 1862, 315.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 8, 52; 9, 721.

Bildet sich bei der trocknen Destillation von Citramalsäure, Carius (*Ann. Pharm.* 129, 160); beim Erhitzen von Citronsäure mit Hydriodsäure. Kämmerer (*Ann. Pharm.* 139, 269). S. auch Citrakonanhydrid.

Ueber Constitution und Umwandlungen der Citrakonsäure und der isomeren Säuren s. Kekulé u. Swarts (*Krit. Zeitschr.* 10, 651).

Zersetzungen. 1. Bei längerem *Erhitzen* im Wasserbade werden Wasser und Citrakonanhydrid, dann auch Krystalle von Itakonsäure gebildet. Robiquet. Gottlieb. — 2. Ihre conc. wässrige Lösung wird durch Erwärmen mit conc. *Salpetersäure* sehr heftig zersetzt, bei grösserer Verdünnung tritt beim Kochen ruhige Gasentwicklung ein, bei welcher Mesakonsäure, Oxalsäure und wenig gelbes saures Product gebildet werden; beim Einleiten von *Untersalpetersäure* in wässrige Citrakonsäure wird ein gelber saurer Körper, aber keine Mesakonsäure erzeugt. Gottlieb.

Conc. Salpetersäure erzeugt aus Citrakonsäure unter heftiger Einwirkung ein Oel, welches beim Erkalten zur gelben Krystallmasse erstarrt. Diese verbreitet beim Kochen mit Wasser Gewürzgeruch und ertheilt dem Wasser süssen Geschmack; wird der Rest mit warmem Weingeist behandelt, so scheiden sich beim Erkalten farblose geruch- und geschmacklose Krystalle aus, in eine leicht lösliche oder *Eulytsubstanz* und eine schwerlösliche oder *Dyslytsubstanz* zu trennen. — Die Eulytsubstanz erstarrt nach dem Schmelzen krystallisch, entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen Salpetergas oder verdampft in der Hitze mit Harzgeruch. Sie schmilzt in kochendem Wasser, ohne sich erheblich zu lösen, löst sich in 170 Th. Weingeist bei 10°, leicht in warmem Weingeist, auch in Aether. Sie krystallisirt aus der Lösung in warmem Vitriolöl beim Erkalten. — Die Dyslytsubstanz bildet gleichfalls Nadeln oder Säulen, mit Geruch nach Münze sublimirbar, welche nach dem Schmelzen krystallisch

erstarren. Sie schmilzt nicht in kochendem Wasser und löst sich kaum; sie löst sich bei 10° in 1500 Th. Weingeist von 97 Proc., in 2200 Th. von 88 Proc. und krystallisirt aus Aether. Baup (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 192).

3. Geht in Berührung mit *Natriumamalgam* und Wasser durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Brenzweinsäure über. Kekulé. — 4. Vereinigt sich mit 2 At. *Brom* zu Citrabibrombrenzweinsäure. Kekulé. Cahours.

Ueberschüssiges Brom bildete bei mehrtägiger Berührung mit Citrakonsäure, zeitweiligem Erhitzen und Behandeln mit Wasser, als die Farbe des Broms fast verschwunden war, einige Male (aber nicht immer) Bromoxaform (IV, 884), vielleicht aus vorübergehend erzeugter Citrabibrombrenzweinsäure nach der Gleichung: $C^{10}Br^2H^6O^8 + 4HO + 12Br = C^6Br^5HO^4 + 4CO^2 + 9HBr$ entstanden. Erhitzt man dagegen mit überschüssigem Brom mehrere Tage auf 135°, so wird hauptsächlich eine lösliche bromhaltige Verbindung erhalten, welche sich in der Kälte mit den Alkalien vereinigt und beim Erhitzen damit Bromoform erzeugt. Cahours.

5. Conc. *Hydriodsäure* bildet bei 100° Mesakonsäure, Kekulé; so wirkt auch rauchende *Salzsäure* bei 120°, wobei aber vorübergehend Citramonochlorbrenzweinsäure entsteht. Swarts. Auch Brommethyl bildet beim Erhitzen Mesakonsäure, ohne dass ein Additionsprodukt erhalten wird. Swarts. — 6. Wird durch *Unterchlorigsäurehydrat* in Chlorcitramalsäure verwandelt, durch überschüssige unterchlorige Säure wird auch Kohlensäure und ein die Augen reizender Dampf erzeugt. Carius (*Ann. Pharm.* 126, 204). — 7. Wird durch *Bariumsuperoxyd* kaum verändert. Carius. — 8. Citrakonsäure bildet mit *Anilin* unter Austritt von Wasser Citrakonanil und Citrakonanilsäure; Iodanilin liefert Citrakonjodanil, aus Aethylanilin wird durch Kochen mit überschüssiger Citrakonsäure, auch durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes keine entsprechende Verbindung erhalten. Gottlieb.

Citrakonsaures Bleioxyd (V, 502). — Das *viertelsaure* Salz wird auch durch Eintropfen von citrakonsaurem Ammoniak in überschüssigen kochenden Bleiessig und längeres Kochen erhalten. Otto (*Ann. Pharm.* 127, 181). — Das *einfach-saure Salz* (V, 503) bildet lockere silberglänzende Drusen mit 47,83 Proc. Bleioxyd. Gottlieb.

Citrakonsaures Silberoxyd (V, 503). — *Einfach.* Aus wässriger mit Ammoniak neutralisirter Citrakonsäure scheidet Silbersalpeter das halbsaure Salz, von dem auch aus dem Filtrat noch grössere Nadeln anschiessen. Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge werden kurze Krystalle des einfach-sauren Salzes erhalten. Dieselben bilden sich auch beim Auflösen des halbsauren Salzes in warmer wässriger Citrakonsäure. Grosse büschelförmig vereinigte Gruppen, leichter in Wasser löslich als das halbsaure Salz. Gottlieb.

		Bei 100°.		Gottlieb.
10	C	60	25,31	25,10
5	H	5	2,12	2,42
	Ag	108	45,57	45,65
8	O	64	27,00	26,83
$C^{10}H^5AgO^8$		237	100,00	100,00

Itakonsäure (V, 505).

$C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^6O^2,O^6$.

Gottlieb. *Ann. Pharm.* 77, 265; *Compt. chim.* 1851, 113; *Chem. Gaz.* 1851, 233; *Lieb. Kopp* 1851, 398.
Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 338; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 111; *Lieb. Kopp* 1861, 371.
Swarts. *Krit. Zeitschr.* 8, 52; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 374; *Lieb. Kopp* 1865, 392. — *Krit. Zeitschr.* 9, 721; 10, 651.
Wilm. *Ann. Pharm.* 141, 28.

Gmelin's Zweifel an der Existenz dieser Säure (V, 505) haben sich als ungerechtfertigt erwiesen.

Bildung. Bei längerem Erhitzen von Citrakonsäure auf 100°, krystallisirt aus dem dabei entstehenden Citrakonanhydrid. Gottlieb. — Beim Erhitzen von Akonitsäure mit Wasser auf 180° neben Kohlensäure. Pebal (*Ann. Pharm.* 98, 94). Auch Citronsäure zerfällt beim Erhitzen mit reinem und rascher mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 160° in Itakonsäure (etwas Mesakonsäure) und Kohlensäure. Markownikoff u. v. Purgold (*Krit. Zeitschr.* 10, 264). — Neben Citrakonanhydrid bei der trocknen Destillation von Itamalsäure. Swarts.

Darstellung. Man bereitet durch trockne Destillation entwässerter Citronsäure Citrakonsäure, wobei eine wässrige und eine Oelschicht übergehen. Nachdem sich diese vereinigt, wird im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130° erhitzt, wo bei Anwendung gut entwässerter Citronsäure eine weisse Krystallmasse von Itakonsäure entsteht, oder die Säure doch beim Oeffnen des Rohrs krystallisirt. Wilm.

Ueber die Krystallform der Itakonsäure s. Schabus (*Lieb. Kopp* 1854, 403).

Zersetzungen. 1. Geht in Berührung mit *Natriumamalgam* und Wasser in Brenzweinsäure über. Kekulé. — 2. Die Säure vereinigt sich bei Gegenwart von Wasser mit 2 At. *Brom* unter Freiwerden von Wärme zu Itabibrombrenzweinsäure, Kekulé; sie vereinigt sich nicht mit *Iod*, aber leicht mit *Chlor* zu sehr leicht löslichen grossen Krystallen, deren Lösung sich beim Sieden zersetzt. Swarts. — 3. Beim Erhitzen mit *Salzsäure*, *Hydrobrom-* oder *Hydriodsäure* werden durch Addition von 1 At. dieser Säuren Itamonochlor- (-brom-jod-) Brenzweinsäure erhalten, überschüssige Hydriodsäure bildet Brenzweinsäure. Swarts. — 4. Ihr Natronsalz in sehr verdünnter wässriger Lösung mit *unterchloriger Säure* vermischt bildet Itaweinsäure; und zwar entsteht zunächst durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat die Säure $C^{10}ClH^7O^{10}$, welche beim Einengen der Lösung oder beim Behandeln mit Alkalien in Salzsäure und Itaweinsäure zerfällt. $C^{10}H^6O^8 + ClHO^2 = C^{10}ClH^7O^{10}$; und ferner $C^{10}ClH^7O^{10} + 2HO = C^{10}H^8O^{12}$ (Itaweinsäure) + HCl. In conc. Lösung wird Kohlensäure und Geruch nach Chloroform entwickelt. Wilm. — 5. Bei der Electrolyse tritt kein Allylen auf. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 88). — 6. Die Säure bildet mit *Anilin* unter Austritt von Wasser Itakonanilid und Itakonanilsäure, mit Aethylanilin werden entsprechende Verbindungen nicht erhalten. Gottlieb.

Itakonsäure ist *zweibasisch*. S. Gerhardt (*Compt. chim.* 1851, 120), Wurtz (*N. J. Pharm.* 19, 479) gegen Gottlieb.

Das *Ammoniaksalz* verwandelt sich bei 170° in eine braune saure Masse von wechselnder Zusammensetzung, welche sich leichter als Citrakonimid in Wasser und auch in Ammoniak löst. Gottlieb. — Das *Barytsalz* ist in Wasser sehr schwer löslich. Wilm.

Itakonsaures Bleioxyd (V, 507). — Durch Eintropfen von itakonsaurem Ammoniak in kochenden überschüssigen Bleiessig werden amorphe Salze erhalten, welche 67,3 bis 74,1 Proc. Blei halten, und deren eins der Zusammensetzung $C^{10}H^4Pb^2O^8 + 2PbO$ (Rechn. = 74,3 Proc. Pb) entspricht. Otto (*Ann. Pharm.* 127, 181).

Wässrige Itakonsäure löst das (halbsaure) *Silbersalz* (V, 507) nicht und vermag kein saures Salz zu bilden. Gottlieb.

* Mesakonsäure (V, 507).

$C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^6O^2,O^6$.

Gottlieb. *Ann. Pharm.* 77, 268; *Lieb. Kopp* 1851, 394.
Pebal. *Ann. Pharm.* 78, 129; *Lieb. Kopp* 1851, 402.
Baup. *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 192; *Ann. Pharm.* 81, 96; *Lieb. Kopp* 1851, 404.
Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 94.
Swarts. *Krit. Zeitschr.* 9, 721.

Citracartsäure. Baup.

Bildung. Beim Erhitzen von wässriger Citrakonsäure mit Salpetersäure. Gottlieb. Baup. — Beim Erhitzen von Citrakonsäure mit conc. Hydriodsäure auf 100°, Kekulé, mit rauchender Salzsäure (oder Bromformafer) auf 120°. Swarts. Beide Säuren erzeugen zunächst die wenig beständigen Additionsproducte Citramonojod- und Citramonochlorbrenzweinsäure, durch deren Zerfallen dann die Mesakonsäure entsteht, auch die aus Itakonsäure entstehende Itakonmonochlorbrenzweinsäure wird durch Ammoniak in Salmiak und Mesakonsäure zerlegt. Swarts.

Darstellung. 1. Man erhitzt verdünnte wässrige Citrakonsäure mit 1/6 Maass Salpetersäure zum Kochen, wobei ruhige Gasentwicklung eintritt, kocht 1/4 bis 1/2 Stunde, lässt erkalten und reinigt die sich ausscheidenden matten Krystallmassen durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. Die Mutterlauge liefert noch mehr, bis endlich Oxalsäure anschiesst. Gottlieb. — 2. Man erhitzt Citrakonsäure oder Citrakonanhydrid mit dem gleichen Maass rauchender Salzsäure auf 120°, löst in kochendem Wasser und lässt krystallisiren. Swarts.

Eigenschaften. Lockeres Gewebe feiner schwach glänzender Krystallnadeln oder Drusen. Gottlieb. Aus Weingeist werden durchsichtige gedrückte Säulen, Baup, gebräunte Schuppen, Pebal, erhalten. Schmilzt bei 208° und erstarrt beim Erkalten krystallisch; bei wenig höherer Temperatur unzersetzt (und ohne Wasserabgabe, Pebal) sublimirbar, wobei zuweilen grosse Krystalle erhalten werden. Röthet Lackmus. Schmeckt herbsauer, der Dampf ist stechend und reizt zum Husten. Gottlieb.

	Bei 100°.		Gottlieb.	Pebal.	Kekulé.
10 C	60	46,15	45,75	45,96	45,82
6 H	6	4,62	4,59	4,66	4,79
8 O	64	49,23	49,66	49,38	49,39
$C^{10}H^6O^8$	130	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Verwandelt sich in Berührung mit *Natriumamalgam* und Wasser in Brenzweinsäure, so auch unter Ausscheidung von Iod beim Erhitzen mit conc. *Hydriodsäure* auf 140 bis 160°. Kekulé. — *Brom* wirkt erst bei 60 bis 80°, Mesabibrombrenzweinsäure bildend. Kekulé. — Vereinigt sich bei 160° theilweis mit *Salzsäure* zu Mesamonochlorbrenzweinsäure. Swarts.

Mit *Anilin* versetzte wässrige Mesakonsäure bildet beim Kochen und Einengen kein Mesakonanil, sondern lässt Krystalle von mesakonsaurem Anilin, welches, nach dem Trocknen auf 240° erhitzt, Anilin, Wasser und Citrakonanil übergehen lässt. Unterbricht man die Destillation, so hält der Rückstand mesakonsaures Anilin neben Citrakonanil, also wird das gesuchte Mesakonanil so nicht erhalten. Gottlieb.

Löst sich in 38 Th. *Wasser* von 14°, in 29 Th. von 22°, Baup; in 37 Th. von 18°, 0,848 Th. kochendem Wasser. Pebal.

Die Säure ist *zweibasisch*, bildet *halb-saure* und *einfach-saure* meist lösliche krystallisirbare Salze. Die sauren Salze können von anhängender freier Säure durch Waschen mit kaltem Weingeist befreit werden. Sie geben beim Erhitzen Mesakonsäure aus. Pebal.

Mesakonsaures Ammoniak. — Einfach. — Die Lösung des *halbsauren* Salzes lässt beim Kochen Ammoniak entweichen und liefert beim Einengen Krystalldrusen des einfach-sauren Salzes, sehr leicht in Wasser löslich. Pebal. — Kleine dreiflächig zugespitzte Säulen, welche sich in 8 Th. Wasser von 15° lösen. Baup.

			Pebal.
10 C	60	40,81	40,66
N	14	9,54	
9 H	9	6,12	6,10
8 O	64	43,53	
$C^{10}H^6O^8,NH^3$	147	100,00	

Mesakonsaures Kali. — Das *halbsaure* Salz ist zerfliesslich, Baup, es wird aus der sehr conc. Lösung in feinen Nadeln erhalten. Pebal. — Das *einfachsaure* Salz bildet kleine glimmerartige Blättchen, wenig löslich in Weingeist. Baup.

Natronsalz. — Das *halbsaure* Salz bildet kurze vierseitige Säulen, Pebal, das *einfach-saure* luftbeständige rhombische Säulen. Baup.

Mesakonsaurer Baryt. — a. *Halb.* — Durch Sättigen der kochenden wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt. Pebal. Durchsichtige vierseitige Säulen und Tafeln. Neutral. Verwittert an sehr trockner Luft oder beim Erwärmen, Baup; verliert bei 100 und

vollständig bei 130° das Krystallwasser, 21,19 Proc., Pebal, 21,18 Proc., Baup, = 8 At. betragend (Rechn. = 21,36 Proc. HO).

	Bei 130°.		Pebal.
10 C	60	22,64	22,29
4 H	4	1,51	1,70
6 O	48	18,11	18,33
2 BaO	153	57,74	57,68
$C^{10}H^4Ba^2O^8$	265	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Aus der zur Hälfte mit Baryt neutralisirten Säure werden neben Krystallen des halbsauren Salzes krystallische Warzen oder sechsseitige perlglänzende Tafeln oder Säulen des einfach-sauren Salzes erhalten. Sie zerfallen beim Waschen mit kaltem oder kochendem Weingeist unter Rücklassung von halbsaurem Salz, sind daher schwierig von anhängender Säure frei zu erhalten. — Sie verlieren bei 118 bis 140° 6,31 Proc. = $1^1/_2$ At. Wasser (Rechn. = 6,4 Proc.) Pebal.

	Getrocknet.			Pebal.		Krystalle.			Pebal.
10 C	60	30,38		30,65	10 C	60	28,43		28,60
5 H	5	2,53		2,89	$6^1/_2$ H	6,5	3,08		3,33
7 O	56	28,35		28,38	$8^1/_2$ O	68	32,22		32,26
BaO	76,5	38,74		38,08	BaO	76,5	36,27		36,51
$C^{10}H^5BaO^8$	197,5	100,00		100,00	$+1^1/_2$ Aq	211	100,00		100,00

Baup fand in Krystallen 36,79 Proc. BaO, und nimmt $^1/_2$ At. Wasser weniger an.

Ein Doppelsalz von mesakonsaurem *Kali* mit *Baryt* wird nicht erhalten. Pebal.

Mesakonsaurer Kalk. — *Halb.* — Kleine Nadeln oder faserige Krusten. Löst sich in 16,5 Th. Wasser von 20°, nicht in Weingeist. Verliert beim Erwärmen Wasser. Baup.

			Baup.
$C^{10}H^4O^6$	112	60,21	
2 CaO	56	30,11	30,13
2 HO	18	9,68	
$C^{10}H^4Ca^2O^8 + 2Aq$	186	100,00	

Mesakonsaures Bleioxyd. — a. *Halb.* — Durch doppelte Zersetzung von mesakonsaurem Ammoniak mit Bleizucker, oder von dem Barytsalz mit salpetersaurem Bleioxyd. — Weisser krystallischer Niederschlag, Pebal, oder kurze gedrückte Säulen, Baup, welche sich wenig in Wasser und wässrigem mesakonsauren Salz, leicht in überschüssigem salpetersauren Bleioxyd lösen. Verliert bei 120° 7,33 Proc. Wasser = 3 At. (Rechn. = 7,45 Proc. HO). Beim Vermischen heisser Lösungen wird ein harzartiges wasserärmeres Salz erhalten. Pebal.

	Bei 130°.		Pebal.
10 C	60	17,89	17,44
4 H	4	1,19	1,28
8 O	64	19,08	19,51
2 Pb	207,5	61,84	61,77
$C^{10}H^4Pb^2O^8$	335,5	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Wird aus wässriger Mesakonsäure durch Bleizucker in kleinen spitzen Säulen gefällt. Baup. Löst man a in kochender wässriger Mesakonsäure, so krystallisiren aus dem Filtrat kurze Nadeln des einfach-sauren Salzes, durch Weingeist von anhängender Mesakonsäure zu befreien. Pebal.

	Krystalle.		Pebal.	Baup.
10 C	60	25,78	25,87	
5 H	5	2,15		
8 O	64	27,50		
Pb	103,8	44,57	44,68	44,48
$C^{10}H^5PbO^8$	232,8	100,00		

Mesakonsaures und essigsaures Bleioxyd. — Man tropft mit Ammoniak theilweis neutralisirte Mesakonsäure in überschüssigen kochenden Bleiessig und kocht einige Stunden. Otto (*Ann. Pharm.* 127, 182).

			Otto.
24 C	144	12,20	11,4 bis 11,8
12 H	12	1,02	0,8 „ 1,1
8 Pb	832	70,51	69,5 „ 70,3
24 O	192	16,27	
$C^{24}H^{12}Pb^8O^{24}$	1180	100,00	

Ein von Baup durch Bleiessig aus halb-mesakonsaurem Salz gefälltes Bleisalz mit 67,2 Proc. Blei gehört vielleicht hierher. Kr.

Aus wässriger Mesakonsäure fällt *salzsaures Eisenoxyd* rothgelbe Flocken. Baup.

Kupferoxydsalz. — Essigsaures Kupferoxyd scheidet aus wässriger Mesakonsäure himmelblaue körnige Krystalle, aus halb-mesakonsauren Salzen auch ein grünes basisches Salz. Baup.

	Lufttrocken.		Baup.
$C^{10}H^4O^6$	112	49,15	
2 CuO	80	35,09	34,80
4 HO	36	15,79	15,53
$C^{10}H^4Cu^2O^8 + 4Aq$	228	100,00	

Wässrige Mesakonsäure wird durch *salpetersaures Quecksilberoxydul*, mesakonsaure Salze werden auch durch *Chlorquecksilber* gefällt. Baup.

Mesakonsaures Silberoxyd. — a. *Halb.* — Durch doppelte Zersetzung als weisser krystallischer, Gottlieb, als anfangs käsiger, dann körnig krystallischer Niederschlag zu erhalten, welcher bei 100° nicht an Gewicht verliert. Krystallisirt auch beim Einengen des Filtrats, während Weingeist aus demselben ein amorphes Salz mit 60,23 Proc. Silber, also wohl wasserhaltiges halbsaures Salz fällt. Pebal. — Löst sich wenig in Wasser, leichter in der Mutterlauge. Bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf.

	Im Vacuum oder bei 100°.		Gottlieb.	Pebal.
10 C	60	17,43	17,72	17,30
4 H	4	1,16	1,24	1,31
8 O	64	18,59	18,55	18,59
2 Ag	216	62,82	62,49	62,80
$C^{10}H^4Ag^2O^8$	344	100,00	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Durch Lösen von a in kochender wässriger Mesakonsäure. — Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösen. Pebal.

			Pebal.
10 C	60	25,30	25,03
5 H	5	2,11	2,24
8 O	64	26,98	27,14
Ag	108	45,61	45,59
$C^{10}H^5AgO^8$	237	100,00	100,00

Mesakonsäure löst sich bei 22° in 2,6 Th. *Weingeist* von 88 Proc. Baup. Sie löst sich bei 17° in 3,26 Th. Weingeist, in etwa 1 Th. kochendem Weingeist. Pebal.

* Mesakonvinester (V, 507).

$C^{18}H^{14}O^8 = 2C^4H^5O,C^{10}H^4O^6$.

Pebal. *Ann. Pharm.* 78, 145.

Man destillirt Mesakonsäure mit Weingeist und Schwefelsäure oder leitet Salzsäure in weingeistige Mesakonsäure.

Farbloses leichtbewegliches Oel von Obstgeruch und bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1,043 bei 20°; Siedpunkt 220° bei 0,737 M. Druck. Neutral.

Löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, beim Erkalten dasselbe milchig trübend. Liefert beim Zerlegen mit Baryt unveränderte Mesakonsäure. — Mischt sich mit Weingeist und Aether.

			Pebal.
18 C	108	58,06	57,85
14 H	14	7,53	7,52
8 O	64	34,41	34,63
$2C^4H^5O,C^{10}H^4O^6$	186	100,00	100,00

Lipinsäure (V, 507). — Laurent's Lipinsäure wurde zeitweilig für homolog mit Bernsteinsäure, also für eine nach der Formel $C^{10}H^8O^8$ zusammengesetzte Säure gehalten, aber Arppe (*Ann. Pharm.* 95, 251) erkannte sie als Bernsteinsäure, was Versuche von Breunlin (*Gerhardt's Traité* 4, 923) mit der von Laurent selbst dargestellten Säure bestätigten. Diese Ansicht hält Arppe (*Ann. Pharm.* 115, 147; *Chem. Centr.* 1865, 217), welcher bei Oxydation von Fetten (S. VII, 1489 und *Suppl.* 823) niemals Lipinsäure auftreten sah, auch gegen Wirz aufrecht; er bezieht dessen Analysen auf sublimirte Bernsteinsäure (V, 257) und auf Bernsteinanhydrid (V, 276), auch zeige reine Bernsteinsäure die von Wirz der Lipinsäure zugeschriebenen Reactionen. Endlich zeigte Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 342), dass die Brenzweinsäure die der Bernsteinsäure homologe Säure ist.

Wirz (*Ann. Pharm.* 104, 278) erhielt seine Lipinsäure neben anderen Säuren der Bernsteinreihe bei Oxydation der fetten Säuren des Cocosnussöls mit Salpetersäure. Sie bildet durchscheinende Krusten, aus zu harten Warzen vereinigten kleinen Säulen gebildet, oder flache, nach unten halbkugelige, zu Kränzen vereinigte Warzen, welche bei 151° schmelzen, unter Abgabe von Wasser sublimiren und destilliren und sich in 9,38 Th. Wasser von 18° lösen. Sie halten geschmolzen 44,3 Proc. C, 6,2 H (Rechn. für sublimirte Bernsteinsäure $C^8H^5O^7$ = 44,04 C, 4,59 H), zwei Mal sublimirt 47,4 C, 5,1 H (Rechn. für Bernsteinanhydrid 48 C, 4 H). Sein lipinsaures Natron mit 16,4 bis 17,01 Proc. Natrium (Rechn. für bernsteinsaures Natron = 17,01 Proc. Na) und 38,5 bis 39,7 Proc. Wasser zeigt die Zusammensetzung des neutralen bernsteinsauren Natrons (V, 259, a). Weniger genau zu der Zusammensetzung der bernsteinsauren Salze passende Zahlen gaben die Analysen des Kalksalzes (29,12 Proc. CaO, 9,6 HO; s. V, 262 lufttrockne Krystalle a), des Kupferoxydsalzes [40,07 Proc. CuO bei 200° (V, 269)], und des Silbersalzes [16,88 bis 17,35 C, 1,85 H, 66,9 AgO (V, 270)].

Sauerstoffkern $C^{10}H^4O^4$.

Citrakonanhydrid (V, 508).

$C^{10}H^4O^6 = C^{10}H^4O^4,O^2$.

Entsteht neben Itakonsäure bei der trocknen Destillation von Itamalsäure. Swarts (*Krit. Zeitschr.* 10, 651). Bildet mit Brom zunächst durch Addition von 2 At. *Brom* Bibrombrenzweinsäureanhydrid, welches bei fortgesetztem Erhitzen oder Destilliren Hydrobrom und Bromcitrakonanhydrid bildet. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 103). — Beim Erhitzen mit rauchender *Salzsäure* wird Citramonochlorbrenzweinsäure, oder durch Zerfallen dieser Säure Mesakonsäure gebildet; rauchende *Hydriodsäure* erzeugt die entsprechende Citramonojodbrenzweinsäure, welche bei der Reinigung in Mesakonsäure und Hydriodsäure zerfällt, und erzeugt bei anhaltendem Erhitzen auf 160° Brenzweinsäure. Swarts (*Krit. Zeitschr.* 9, 723). — Citrakonanhydrid entwickelt mit *rauchender Schwefelsäure* bei 100° kein Gas, bei 150° Kohlensäure, welcher sich bei 220° Kohlenoxyd beimengt, und verkohlt dann. Wilde (*Ann. Pharm.* 127, 175). — *Fünffachchlorphosphor* erzeugt Chlorpyrocitryl. Gerhardt u. Chiozza.

* Chlorpyrocitryl (V, 509).

$C^{10}Cl^2H^4O^4 = C^{10}Cl^2H^4O^2,O^2$.

Gerhardt u. Chiozza. *Compt. rend.* 36, 1050; *Ann. Pharm.* 87, 294; *Lieb. Kopp* 1853, 392.

Wird aus Fünffachchlorphosphor und Citrakonanhydrid als rauchendes stark lichtbrechendes Oel erhalten, von 1,4 spec. Gew. bei 15°. Kocht unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Wird durch Weingeist in Citrakonvinester, durch Anilin in Blättchen von Itakonanilid verwandelt.

* Citrakonimid (V, 509).

$C^{10}NH^5O^4 = C^{10}H^4O^4,NH.$

Gottlieb. *Ann. Pharm.* 77, 274.

Man erhitzt den beim Verdunsten von Citrakonsäure mit überschüssigem Ammoniakwasser bleibenden Rückstand, welcher ein Gemenge von einfach- und halbsaurem Ammoniaksalz ist (nicht einfachsaures Salz, welches nur ein saures Gummi liefern würde), allmählich auf 180°, bis die Wasserbildung aufhört und die anfangs entstandene gelbliche Flüssigkeit zur blasigen Masse erstarrt ist.

Gelbe Masse von muschligem Bruch, zähe und schwer zerreiblich. Das Pulver sintert bei 180° zur durchscheinenden Masse zusammen. Sehr hygroskopisch. Geruchlos.

	Bei 180°.		Gottlieb.
10 C	60	54,05	54,18
N	14	12,61	12,59
5 H	5	4,51	4,66
4 O	32	28,83	28,57
$C^{10}NH^5O^4$	111	100,00	100,00

Schmilzt bei stärkerem Erhitzen und verkohlt. — Löst sich in kochendem wässrigen Ammoniak zu *Citrakonaminsäure*, welche vom unverändert gebliebenen Imid nicht zu trennen ist. Sie bildet ein gelbes, in Wasser lösliches und durch Weingeist fällbares Barytsalz, ein im feuchten Zustande pflasterartiges Blei- und Silbersalz.

Löst sich nicht in kaltem, aber in kochendem *Wasser*, wobei der Rest zur zähen Masse schmilzt und das Gelöste sich beim Erkalten in Tropfen abscheidet. — Löst sich etwas in *Weingeist.*

Pyromekonsäure (V, 510).

$C^{10}H^4O^6 = C^{10}H^4O^4,O^2.$

J. Brown. *Ann. Pharm.* 84, 32; *Phil. Mag.* (4) 4, 161; *Lieb. Kopp* 1852, 489. — *Ann. Pharm.* 92, 321; *Phil. Mag.* (4) 8, 201; *Lieb. Kopp* 1854, 424.

Die durch Destillation von Mekonsäure erhaltene Säure kann durch Pressen und Sublimiren, welches schon bei 100° erfolgt, von Parakomensäure (V, 809) gereinigt werden.

Schöne grosse durchsichtige Tafeln oder vierseitige Säulen.

Zersetzungen. 1. Die Säure wird beim Befeuchten mit *Salpetersäure* weiss gallertartig, entwickelt salpetrige Säure und erzeugt in der Hitze Blausäure und Oxalsäure. — 2. *Chlor*, welches man in die wässrige Säure einleitet, bewirkt vollständige Zersetzung mit Bildung von etwas Oxalsäure. — 3. *Brom* erzeugt Brompyromekonsäure, Digeriren mit Iodtinctur lässt die Säure unverändert, aber *Bromjod* oder *Chlorjod* bilden Iodpyromekonsäure oder wenn sie im Ueberschuss einwirken Iodomekon. — 4. Die mit *Ammoniak* oder mit *Kalilauge* versetzte heisse wässrige Lösung schwärzt sich und

scheidet beim Erkalten unveränderte Säure ab, ohne ein Ammoniak- oder Kalisalz zu bilden.

Die Säure löst sich in warmem *Vitriolöl* und krystallisirt beim Erkalten. — Die wässrige Säure fällt auch in der Hitze und nach Zusatz von etwas Ammoniak salzsauren Baryt, Kalk, schwefelsaure Magnesia und salzsaures Manganoxydul nicht.

Pyromekonsaurer Baryt. — Aus der warmen ammoniakalischen Säure scheidet essigsaurer Baryt nach einigem Stehen kleine farblose seidenartige Nadeln oder gelbe kurze Säulen. — Reagirt alkalisch. Löst sich in 40 Th. Wasser von 15°5, wenig in Weingeist. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

	Bei 100°.		Brown.
10 C	60	31,82	31,46
4 H	4	2,12	2,43
6 O	48	25,47	25,56
BaO	76,5	40,59	40,55
$C^{10}H^8BaO^6 + Aq$	188,5	100,00	100,00

Pyromekonsaurer Strontian. — In Weingeist gelöste ammoniakalische Pyromekonsäure scheidet aus weingeistigem salpetersauren Strontian kleine seidenartige Nadeln. Reagirt alkalisch. Löst sich in 76 Th. Wasser von 20°, wenig in Weingeist.

	Bei 100°.		Brown.
10 C	60	36,63	36,16
4 H	4	2,44	2,74
6 O	48	29,31	29,61
SrO	51,8	31,62	31,49
$C^{10}H^8SrO^6 + Aq$	163,8	100,00	100,00

Kalksalz. — Wie das Barytsalz zu erhalten. Scheidet sich aus Wasser in grossen Krystallen. Löst sich in 320 Th. Wasser von 15,5°, etwas in kochendem Weingeist.

			Brown.
10 C	60	42,85	42,94
4 H	4	2,85	2,60
6 O	48	34,30	34,02
CaO	28	20,00	20,44
$C^{10}H^8CaO^6 + Aq$	140	100,00	100,00

Magnesiasalz. — Aus warmer wässriger Pyromekonsäure scheidet essigsaure Magnesia weissen amorphen Niederschlag, welcher sich nicht in Wasser und Weingeist löst und bei 100° nicht an Gewicht verliert.

			Brown.
10 C	60	48,78	48,37
3 H	3	2,44	2,76
5 O	40	32,52	32,34
MgO	20	16,26	16,53
$C^{10}H^8MgO^6$	123	100,00	100,00

Das *Bleioxydsalz* (V, 511), durch Fällen von ammoniakalischer Pyromekonsäure mit Bleizucker; das *Kupferoxydsalz*, durch Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit warmer wässriger Säure in grünen Krystallnadeln zu erhalten; das *Eisenoxydsalz*, aus der heissen wässrigen Säure durch salzsaures Eisenoxyd in zinnoberrothen Krystallen gefällt, zeigen die (V, 511 und 512) angegebene Zusammensetzung. — *Chlorquecksilber* fällt aus der wässrigen Säure weissen amorphen Niederschlag, welcher sich beim Kochen löst.

* Akonsäure (V, 512).

$C^{10}H^4O^8 = C^{10}H^4O^4,O^4$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 347; *Lieb. Kopp* 1861, 372.

Bildung. Aus Itabibrombrenzweinsäure beim Kochen mit kohlensaurem Natron oder Kali, mit Kalk oder Baryt. $C^{10}H^6Br^2O^8 = C^{10}H^4O^8 = 2HBr$.

Man versetzt 1 At. wässrige Itabibrombrenzweinsäure mit 3 At. kohlensauren Natrons, kocht und engt ein, wo beim Erkalten grosse Blätter von akonsaurem Natron anschiessen, welche man durch Umkrystallisiren vom gleichzeitig entstandenen Bromnatrium trennt. — Durch Zerlegen des Natronsalzes mit Salzsäure wird die krystallisirbare und in Wasser sehr lösliche Akonsäure erhalten.

Akonsaures Natron. — Durchsichtige dünne rhombische Tafeln. Neutral. — Löst sich leicht in Wasser. Verwittert an trockner Luft und verliert bei 100° 26,66 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 26,47 Proc. HO).

	Bei 100°.		Kekulé. Mittel.
10 C	60	40,00	39,90
3 H	3	2,00	2,26
Na	23	15,33	15,35
8 O	64	42,67	42,49
$C^{10}H^3NaO^8$	150	100,00	100,00

Akonsaurer Baryt. — Mit Baryt neutralisirte Bibrombrenzweinsäure wird beim Kochen sauer und liefert, wenn unter Zusatz von kohlensaurem Baryt gekocht wird, eine neutrale Lösung, welche akonsauren und Hydrobrom-Baryt hält. Aus dieser Lösung fällt Weingeist nach dem Einengen weisse Flocken, welche an feuchter Luft zerfliessen und aus heissem verdünnten Weingeist schwierig in kleinen Nadeln anschiessen.

	Bei 150°.		Kekulé. Mittel.
10 C	60	30,67	29,34
3 H	3	1,53	1,96
Ba	68,6	35,07	35,04
8 O	64	32,73	33,66
$C^{10}H^3BaO^8$	195,6	100,00	100,00

Iodkern $C^{10}IH^3O^4$.

* Iodpyromekonsäure (V, 512).

$C^{10}H^3IO^6 = C^{10}IH^3O^4,O^2$.

J. F. Brown. *Phil. Mag.* (4) 8, 201; *Ann. Pharm.* 92, 321; *Lieb. Kopp* 1854, 424.

Bildet sich beim Einwirken von nicht überschüssigem Chloriod oder Bromiod auf kalte wässrige Pyromekonsäure und scheidet sich sogleich in Blättchen aus.

Glänzende farblose Blättchen oder schwach saure lange Nadeln, welche beim Erhitzen zur schwarzen Flüssigkeit schmelzen und Iod ausgeben, auch beim Kochen mit concentr. Alkalien zerfallen.

			Brown.
10 C	60	25,19	25,55
I	127	53,38	52,91
3 H	3	1,26	1.48
6 O	48	20,17	20,06
$C^{10}IH^3O^6$	238	100,00	100,00

Löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem *Wasser*, in wässrigen *Säuren* und *Alkalien*.

Das *Barytsalz*, $C^{10}IH^2BaO^6$ + Aq., bildet feine alkalisch reagirende Nadeln, welche durch weingeistigen essigsauren Baryt aus der mit Ammoniak versetzten weingeistigen Säure gefällt werden u. 23,84 Proc. Baryt halten (Rechn. = 24,33 Proc. BaO). — Das *Bleisalz*, $C^{10}IH^2PbO^6$, wird durch Bleizucker als amorpher Niederschlag mit 33,03 Proc. Bleioxyd gefällt (Rechn. = 32,75 Proc. PbO). — Die Säure färbt *salzsaures Eisenoxyd* tief purpurn.

Anhang zu Iodpyromekonsäure.

* Iodomekon (V, 512).

$C^6H^4I^8O^6$.

J. F. Brown. *Ann. Pharm.* 92, 324.

Wird durch überschüssiges Chlorjod aus wässriger Pyromekonsäure erzeugt. $C^{10}H^4O^6 + 8ICl + 8HO = C^6H^4I^8O^6 + 4CO^2 + 8HCl$. Man entfernt etwa unzersetzte Iodpyromekonsäure durch Filtriren, versetzt mit Kalilauge, bis der anfangs schwarze Niederschlag heller geworden und sich nicht vermehrt, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist.

Glänzende gelbe hexagonale Tafeln, welche schon unter 100° sublimiren und safranartig riechen. Neutral. — Löst sich nicht in Wasser. Wird durch warmes Vitriolöl unter Ausscheidung von Iod, durch heisse Salpetersäure heftig zersetzt, nicht durch kochende Salzsäure. Kochende Kalilauge entzieht etwas Iod. — Löst sich in Weingeist und Aether.

			Brown.
6 C	36	3,26	3,34
4 H	4	0,36	0,45
8 I	1016	92,03	91,97
6 O	48	4,34	4,24
$C^6H^4I^8O^6$	1104	100,00	100,00

Bromkern $C^{10}BrH^7$.

* Monobromvalerylen (V, 512).

$C^{10}BrH^7$.

Reboul. *Compt. rend.* 60, 803; *Ann. Pharm.* 135, 372.

Wird neben Valylen (*Suppl.* 971) durch Destilliren von Zweifach-Bromvalerylen mit weingeistigem Kali erhalten. — Farbloses Oel, welches bei 125 bis 130° siedet und sich dabei, wie beim Aufbewahren etwas zersetzt und gelb färbt. — Erhitzt sich mit Brom durch Bildung der Verbindungen $C^{10}H^7Br^3$ und $C^{10}H^7Br^5$. — Gesteht beim Schütteln mit Halbchlorkupfer - Ammoniak zu festem dunkelgelben Valylenkupfer.

Bromkern $C^{10}BrH^3O^4$.

* Monobromcitrakonsäure und -Anhydrid (V, 512).

$C^{10}BrH^5O^8$ und $C^{10}BrH^3O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 351; 2, 103; *Lieb. Kopp* 1861, 373; 1862, 313.

Beim Erhitzen von Citrakonanhydrid mit Brom bildet sich zunächst durch Anlagerung von 2 At. Brom Citrabibrombrenzweinsäureanhydrid (a), welches dann bei fortgesetztem Erhitzen in Hydrobrom und Monobromcitrakonanhydrid (b) zerfällt. a. $C^{10}H^6O^8 + 2Br = C^{10}H^6Br^2O^8$. — b. $C^{10}H^6Br^2O^8 = C^{10}H^5BrO^8 + HBr$. Letzteres durch Erhitzen mit Brom bei 140° dargestellt, ist aus Schwefelkohlenstoff oder Aether in grossen Blättern von etwa 95° Schmelzpunkt zu erhalten und siedet bei etwa 225°. Es kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und scheidet sich entweder als krystallisch erstarrendes Oel oder bei verdünnteren Lösungen in glänzenden Blättern aus. — Dagegen löst es sich langsam in kaltem und rascher in warmem Wasser zu Monobromcitrakonsäure, welche Salze bildet, aber nicht im festen Zustande erhalten wird, da ihre Lösungen beim Verdunsten, auch im Vacuum, wieder Anhydrid lassen.

	Anhydrid.		Kekulé. a.	b.
10 C	60	31,41	31,72	30,85
Br	80	41,89	41,51	41,78
3 H	3	1,57	1,70	1,75
6 O	48	25,13	25,07	25,62
$C^{10}BrH^3O^6$	191	100,00	100,00	100,00

b durch Verdunsten von wässriger Bromcitrakonsäure erhaltenes Anhydrid.

Bromcitrakonsaurer Baryt scheidet sich in Krystallen aus der mit Ammoniak und salzsaurem Baryt versetzten wässrigen Lösung des Anhydrids. — Das *Kalksalz*, in ähnlicher Weise aber durch Zusatz von Weingeist erhalten, ist ein weisses Krystallmehl.

Silbersalz. — Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des Anhydrids fällt Silbersalpeter weisse Flocken, welche rasch krystallisch werden.

	Bei 100°.		Kekulé.
10 C	60	14,18	14,15
3 H	3	0,71	0,78
Br	80	18,91	
2 Ag	216	51,07	51,24
8 O	64	15,13	
$C^{10}BrH^3Ag^2O^8$	423	100,00	

* Brompyromekonsäure (V, 512).

$C^{10}BrH^3O^6 = C^{10}BrH^3O^4,O^2$.

J. Brown. *Ann. Pharm.* 84, 41; *Phil. Mag.* (4) 4, 161; *Lieb. Kopp* 1852, 489.

Man versetzt wässrige Pyromekonsäure mit nicht überschüssigem Bromwasser, worauf bei einstündigem Stehen Krystalle von Brompyromekonsäure erscheinen. Ueberschüssiges Brom schwärzt und zersetzt.

Kurze Säulen oder faserige Tafeln von schwach saurer Reaction.

			Brown.
10 C	60	31,41	31,93
3 H	3	1,57	2,05
6 O	48	25,13	24,68
Br	80	41,89	41,34
$C^{10}BrH^3O^6$	191	100,00	100,00

Schmilzt beim *Erhitzen*, verkohlt, entwickelt viel Hydrobrom und liefert wenig krystallisches Sublimat. — Wird durch *Salpetersäure* unter Aufbrausen zersetzt.

Löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem *Wasser*, in *Vitriolöl* anscheinend ohne Zersetzung.

Die wässrige Säure fällt, auch nach Zusatz von Ammoniak, nicht *salzsauren Baryt, Kalk, Magnesia* oder *salpetersaures Silberoxyd*, aus welchem sie auch beim Kochen kein Metall reducirt. Ihre mit *schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak* vermischte Lösung scheidet beim Kochen bläulichen Niederschlag aus. — Sie färbt *Eisenoxydsalze* tief purpurroth.

Brompyromekonsaures Bleioxyd. — Aus der warmen weingeistigen Säure fällt weingeistiger Bleizucker dichten krystallischen Niederschlag. Derselbe wird auch aus wässrigen Lösungen, aber gefärbt, erhalten.

				Brown.
10	C	60	19,81	20,57
3	H	3	0,99	0,85
6	O	48	15,84	
	Br	80	26,41	
	PbO	112	36,95	36,48
$C^{10}BrH^2PbO^6 + Aq$		303	100,00	

Die Säure löst sich leicht in kochendem *Weingeist.*

Amidkern $C^{10}Ad^2H^2O^4$.

Nitrotheïn oder Cholestrophan (V, 513).

$C^{10}N^2H^6O^6 = C^{10}Ad^2H^2O^4,O^2$.

Bimethylparabansäure.

Bildet sich beim Erhitzen von parabansaurem Silberoxyd (V, 137 und *Suppl.* 655) mit Iodformafer auf 100° und wird dem Producte durch Weingeist entzogen, nach dessen Verdunsten es aus kochendem Wasser krystallisirt. — Diese Krystalle schmelzen beim Erhitzen, sublimiren leicht ohne Rückstand, ihre Lösung wird nicht durch Silbersalpeter allein, aber durch Erwärmen mit Silbersalpeter und Ammoniak gefällt. Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 174).

Stickstoffkern $C^{10}N^4H^4$.

* Sarkin oder Hypoxanthin (V, 514).

$C^{10}N^4H^4O^2 = C^{10}N^4H^4,O^2$.

Scherer. *Ann. Pharm.* 73, 328; *Pharm. Centr.* 1850, 424; *Chem. Gaz.* 1850, 181; *Lieb. Kopp* 1850, 571. — *Ann. Pharm.* 107, 314; *Lieb. Kopp* 1858, 545. — *Ann. Pharm.* 112, 257; *Répert. chim. pure* 2, 146; *Lieb. Kopp* 1859, 605.

Strecker. *Ann. Pharm.* 102, 204; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 338; *Chem. Soc.* 10, 121; *Lieb. Kopp* 1857, 556. — *Ann. Pharm.* 108, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 345; *Chem. Gaz.* 1859, 141; *Lieb. Kopp* 1858, 545.

Neubauer. *Anal. Zeitschr.* 6, 33.

Als Sarkin von Strecker entdeckt und untersucht, nachdem Scherer als Hypoxanthin und später (*J. pr. Chem.* 70, 406; *Chem. Centr.* 1857, 713; *Lieb. Kopp* 1857, 541) als *Xanthoglobulin* bereits Körper beschrieben hatte, welche er später als xanthin- oder guanihaltiges Sarkin erkannte. Seine Angaben passen bald für Sarkin (Zusammensetzung), bald für Xanthin (Schwerlöslichkeit in Salzsäure), so dass es scheint, als habe er weniger ein Gemenge, als vielmehr bald einen bald den anderen Körper in Händen gehabt, ohne ihre Verschiedenheit zu erkennen. Kr.

Vorkommen. Im Fleisch von Pferd, Hasen und Rind, im letzteren zu 0,0222 Proc., Strecker, zu 0,0161 bis 0,0277 Proc. Neubauer.

Hypoxanthin findet sich in der Milz vom Menschen und Rind, reichlicher im Herzmuskel des Menschen, Scherer; im Blut bei Leukämie, Scherer (*Würzb. Verhandl.* 2, 321; *Lieb. Kopp* 1851, 592); im Rindsblut, Gerhard (*Würzb. Verhandl.* 2, 299); in der Thymus- und Thyreoïdeadrüse, v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 98, 24); in der Leber bei Typhus, Meyer (*Ann. Pharm.* 99, 304); bei Atrophie. Scherer. — S. ferner über d. Vork. in der Milz, Cloëtta (*Ann. P arm.* 99, 299 und 303); im leukämischen Blut u. Harn, W. Körner (*Anal. Zeitschr.* 1, 503); in den Nebennieren des Rindes, Holm (*J. pr. Chem.* 100, 150). — Aus Pferdefleisch erhielt Scherer 0,0141 Proc., aus Hundefleisch Städeler 0,025 Proc. Sarkin, aus Rindfleisch 0,0156, Rindsleber 0,0113 Proc. Xanthin und Hypoxanthin, Pankreas, Nieren, Milz, Speicheldrüsen, Halslymphdrüsen und Gehirn hielten weniger beider Körper. Städeler. Limpricht (*Ann. Pharm.* 133, 301) fand aus Pferdefleisch dargestelltes Sarkin ein Mal frei von Xanthin, ein anderes Mal xanthinhaltig.

Bildung. Harnsäure wird durch sehr natriumarmes Natriumamalgam in viel Sarkin und in Xanthin verwandelt. Strecker (*Ann. Pharm.* 131, 121).

Darstellung. 1. Man verdünnt die bei Darstellung von Kreatin nach V, 367, b bleibende Mutterlauge mit Wasser, erhitzt mit essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und zerlegt ihn unter kochendem Wasser mit Hydrothion, wodurch eine gelbe Lösung erhalten wird, welche beim Erkalten und Einengen Sarkin absetzt. Man reinigt durch Vermischen der Lösung in kochendem Wasser mit Bleioxydhydrat, Behandeln des Filtrats mit Hydrothion und Verdunsten der vom Schwefelblei getrennten Lösung. Es bleibt etwas Sarkin beim Bleiniederschlage und beim Schwefelblei, was man nach dem Behandeln des ersteren mit Hydrothion durch Ammoniakwasser auszieht. Strecker.

2. Hat man Fleisch nach V, 367, b behufs Darstellung von Kreatin behandelt und lässt das Kreatin auskrystallisiren, so scheidet sich mit den späteren Krystallisationen desselben eine amorphe aus Hypoxanthin und Xanthicoxyd bestehende Masse aus, welche sich durch Abschlämmen trennen lässt, ausserdem hält die Mutterlauge von beiden Stoffen. Man verdünnt letztere, verdampft sie nach Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd auf $^2/_3$, sammelt und wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag mit kochendem Wasser, löst in viel heissem salzsäurehaltigen Wasser und leitet zur Fällung des Kupfers Hydrothion ein. Das gelbe Filtrat scheidet beim Einengen zunächst in kaltem Wasser und in kalter Salzsäure schwerlösliche Krusten von salzsaurem Xanthicoxyd aus und erstarrt bei weiterem Einengen zum Syrup durch Krystallisiren von salzsaurem Hypoxanthin.

Die Krusten werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser conc. Salzsäure mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, sie liefern beim Vermischen ihrer salzsauren Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Abdampfen Xanthicoxyd, welches man durch Waschen mit Wasser von Salmiak befreit. — In gleicher Weise, aber unter Anwendung verdünnterer Salzsäure wird aus den leichter löslichen Krystallen Hypoxanthin erhalten. Scherer.

3. Städeler (*Ann. Pharm.* 116, 102) zerreibt das zu untersuchende Material mit Sand oder Glaspulver, rührt mit Weingeist zum dünnen Brei an, erwärmt und presst. Der Presskuchen wird nochmals mit Wasser von 50°

ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand filtrirt, eingeengt, von den durch Bleizucker fällbaren Stoffen befreit und nacheinander mit Bleiessig und essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Der erstere dieser Niederschläge, mit Hydrothion zerlegt, liefert Xanthin und Inosit, der zweite Xanthin und Sarkin.

Bestimmung des Sarkins im Muskelfleisch. Man scheidet aus dem wässrigen Fleischauszuge das Eiweiss durch Aufkochen, fällt das kalte Filtrat vorsichtig mit nicht überschüssigem Bleiessig, filtrirt, entfernt das gelöste Blei durch Hydrothion, engt ein, lässt das Kreatin auskrystallisiren, verdünnt die Mutterlauge, macht sie ammoniakalisch und fällt Sarkin und Xanthin mit ammoniakalischem Silbersalpeter. Der gelbe Niederschlag wird durch Decantiren, zuletzt mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. zum Sieden erhitzt und von etwa ungelöst gebliebenem Chlorsilber abfiltrirt, worauf das Filtrat salpetersaures Sarkinsilberoxyd abscheidet. Dasselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwei Mal aus Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. unter Zusatz von etwas Silbersalpeter umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Aus der Mutterlauge fällt Ammoniak gelbe Flocken von Xanthinsilberoxyd, aus welchen man nach Zusatz von etwas Salpetersäure durch Zerlegen mit Hydrothion salpetersaures Xanthin erhält. Neubauer.

Eigenschaften. Weisses Pulver aus mikroskopischen Nadeln (aus sehr kleinen mit einander verwachsenen spitzen Rhomboëdern, Scherer) bestehend; setzt sich beim langsamen Verdunsten als feste Rinde an die Wand des Gefässes, bei raschem Verdunsten der wässrigen Lösung bleiben Schuppen. Bläut geröthetes Lackmuspapier nicht. Strecker.

			Strecker. Mittel.	Scherer.
10 C	60	44,11	44,6	44,10
4 N	56	41,18	40,5	41,16
4 H	4	2,94	3,0	3,10
2 O	16	11,77	11,9	11,64
$C^{10}N^4H^4O^2$	136	100,00	100,0	100,00

Zersetzungen. Verkohlt beim *Erhitzen* über 150° ohne zu schmelzen unter Ausgabe von Blausäure und Cyanursäure. Strecker. Almén fand Sarkin schmelzbar. — Die Lösung in *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. lässt beim Verdunsten farblosen Rückstand, welcher sich auch mit Kalilauge nicht färbt; aber verdunstet man in rauchender Salpetersäure gelöstes Sarkin, oder erhitzt man die Lösung in schwächerer Salpetersäure stärker über freiem Feuer, so löst sich der nun gelb gefärbte Rückstand mit rothgelber Farbe in Kalilauge, welche Lösung sich beim Einengen violettroth, endlich dunkelpurpurroth (schmutzig-rothbraun, nicht so schön violettroth wie beim Xanthin, Scherer) färbt, wie Guanin bei gleicher Behandlung. Auch wird die rothgelbe alkalische Lösung des salpetersauren Productes durch Eisenvitriol entfärbt, worauf Essigsäure aus dem Filtrat Xanthin fällt. Strecker.

Verbindungen. Löst sich in 300 Th. kaltem, 78 Th. kochendem (73 Th. Almén) *Wasser*. Strecker. Scherer fand Hypoxanthin in 1267 bis 2905 Th. Wasser von 10°, in 83 bis 134 Th. kochendem Wasser löslich,

beim Erkalten der heissen Lösung auf 19° blieb 1 Th. in 933 Th., auf 12½° 1 Th. in 1629 Th. Wasser gelöst.

Löst sich leicht ohne Färbung oder Gasentwicklung in kalter verdünnter Salzsäure, conc. Salpetersäure und in Vitriolöl. — Das *schwefelsaure Sarkin* scheidet sich aus der Lösung in Vitriolöl beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz von Weingeist in farblosen Nadeln, welche mit Wasser Sarkin als weisses Pulver abscheiden. Strecker.

Salzsaures Sarkin. — Krystallisirt aus der Lösung in kochender conc. Salzsäure beim Erkalten in farblosen perlglänzenden Tafeln, beim Verdunsten der Lösung in verdünnter Säure werden Nadeln erhalten. Strecker. Halbzöllige lange weisse Säulen. Zerfällt mit Wasser zum weissen Pulver, welches sich erst beim Erwärmen mit Salzsäure löst. Verliert bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser alle Salzsäure. Scherer.

			Strecker.	Scherer.
$C^{10}N^4H^4O^2$	136	71,39		71,50
HCl	36,5	19,16	19,25	18,70
2 HO	18	9,45		
$C^{10}N^4H^4O^2$,HCl + 2Aq	190,5	100,00		

Salpetersaures Sarkin. — Scheidet sich aus der Lösung von Sarkin in warmer conc. Salpetersäure in farblosen durchsichtigen Krystallen (in dicken Säulen, Scherer), welche mit Wasser weiss und undurchsichtig werden. Strecker.

Löst sich leicht in verdünntem *Ammoniakwasser* und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. Aus der leicht erfolgenden Lösung in *Kali-* oder *Natronlauge* wird es durch Kohlensäure oder andere Säuren gefällt. Strecker.

Sarkin-Baryt. — Die Lösung in verdünntem Barytwasser scheidet beim Vermischen mit kalt gesättigtem Barytwasser farblose Krystalle ab, welche neben Vitriolöl 49,6 Proc. Baryt halten. Rechn. für $C^{10}N^4H^4O^2$, 2(BaO,HO) = 49,8 Proc. BaO. Strecker.

Wässriges Sarkin fällt die Metallsalze meist nicht in der Kälte, aber beim Kochen oder nach Zusatz von Ammoniak oder Kali. So scheidet es nach Zusatz von Ammoniak aus *schwefelsaurem Zinkoxyd, Chlorzink* oder *Chlorkadmium* weisse Flocken, welche sich beim Kochen wenig lösen; aus *Kupfervitriol* nach Zusatz von wenig Kali hellblauen Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht verändert, aber durch mehr Kali zerlegt wird; aus überschüssigem *essigsauren Kupferoxyd* scheidet es beim Kochen grüne Flocken. Strecker. — Aus salpetersaurem Sarkin fällt *Phosphormolybdänsäure* reichlichen gelben Niederschlag, aus mikroskopischen Würfeln bestehend. Scherer.

Wässriges Sarkin wird durch *Bleizucker* nicht, durch *Bleiessig* erst beim Kochen in weissen Flocken gefällt. Strecker. Scherer bemerkte auch beim Kochen nur eine Trübung. Es bildet beim Erwärmen mit *Bleioxydhydrat* eine alkalisch reagirende Lösung von

Sarkin-Bleioxyd und bleibt zum Theil mit dem überschüssigen Bleioxydhydrat ungelöst. STRECKER. Es fällt aus *Sublimat* in Salzsäure lösliche Flocken. SCHERER.

Silberoxyd-Sarkin. — Aus ammoniakalischem Silbersalpeter fällt wässriges Sarkin farblose, der Thonerde ähnliche Gallerte, welche beim Trocknen hart wird und sich in reinem und ammoniakalischem Wasser auch beim Kochen nicht löst. — Verliert bei 120° 1 At. = 2,1 Proc. Wasser (Rechn. = 2,4 Proc. HO). STRECKER.

	Bei 120°.		STRECKER.
10 C	60	16,71	17,5
4 N	56	15,60	
3 H	3	0,83	0,9
3 O	24	6,69	
2 Ag	216	60,17	60,0
$C^{10}N^4H^2Ag^2O^2 + Aq$	359	100,00	

Salpetersaures Silberoxyd-Sarkin. — Wässriges Sarkin fällt aus Silbersalpeter Flocken, welche sich nicht in Wasser oder kalter verdünnter Salpetersäure lösen und aus der Lösung in viel kochender Salpetersäure beim Erkalten in kleinen farblosen Schuppen scheiden. Wird durch Ammoniak, ohne sich zu lösen, in eine silberreichere Verbindung verwandelt. STRECKER. Haarfeine Nadeln, welche sich nicht am Lichte schwärzen, in Wasser so unlöslich, dass Salzsäure das Waschwasser nicht trübt; löst sich in 4960 Th. kalter Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., kaum bei Gegenwart von überschüssigem Silbersalpeter. NEUBAUER.

	Bei 100°.		STRECKER. Mittel.
10 C	60	19,61	20,2
5 N	70	22,87	
4 H	4	1,31	1,4
8 O	64	20,91	
Ag	108	35,30	35,4
$C^{10}N^4H^4O^2,AgO,NO^5$	306	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Sarkin. — Aus warmem conc. salzsauren Sarkin scheidet Chlorplatin beim Erkalten gelbe Krystalle, welche sich leicht in warmem Wasser lösen. STRECKER.

	Krystalle.		STRECKER.
10 C	60	17,53	17,7
4 N	56	16,36	
5 H	5	1,46	1,7
2 O	16	4,68	
3 Cl	106,5	31,12	
Pt	98,7	28,85	29,2
$C^{10}N^4H^4O^2,HCl,PtCl^2$	342,2	100,00	

Sarkin löst sich in 900 Th. kochendem *Weingeist*. STRECKER.

Xanthin oder Xanthicoxyd (V, 514).

$C^{10}N^4H^4O^4 = C^{10}N^4H^4,O^4$.

Scherer. *Ann. Pharm.* 107, 314; *Lieb. Kopp* 1858, 545; *Ann. Pharm.* 112, 257; *Lieb. Kopp* 1859, 605.

Strecker. *Ann. Pharm.* 108, 141; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 347; *Chem. Gaz.* 1859, 151; *Lieb. Kopp* 1858, 546. — *Ann. Pharm.* 118, 151; *Répert. chim. pure* 3, 340; *Phil. Mag.* (4) 22, 136; *Lieb. Kopp* 1861, 523.

Städeler. *Ann. Pharm.* 111, 28; *Répert. chim. pure* 1, 605; *Lieb. Kopp* 1859, 603. — *Ann. Pharm.* 116, 102; *Lieb. Kopp* 1860, 579.

Vorkommen. Bildet einen normalen Bestandtheil des Thierkörpers und findet sich insbesondere im Muskelfleisch, in der Milz, Pankreas, Leber, im Hirn vom Rind, auch im menschlichen Harn; die Pankreasdrüse hält Xanthin und Guanin, das Muskelfleisch Xanthin und Sarkin. Scherer.

Xanthin wurde ferner gefunden im normalen Harn von Strecker, wie schon Strahl u. Lieberkühn angaben, vorübergehend im Harn eines Knaben, Bence-Jones (*Chem. Soc.* 15, 78; *Lieb. Kopp* 1862, 534); im Harn nach dem Gebrauch von Schwefelbädern, Dürr (*Ann. Pharm.* 134, 45), in der Rindsleber zu 0,02 bis 0,024 Proc. Almén (*Lieb. Kopp* 1862, 534). — Der Guano hält neben Guanin Xanthin oder einen ähnl. Körper, Strecker; Jarvisguano hält 1/4 Proc. Xanthin. Phipson (*Chem. News* 6, 16; *Chem. Centr.* 1863, 255). S. auch beim Sarkin. — Göbel's Xanthicoxyd ist Ellagsäure (VII, 1114).

Bildung. 1. In kleiner Menge und neben anderen Producten beim Behandeln von Guanin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, aus dem nach *Suppl.* 121 erhaltenen Gemenge von salzsaurem, oxalursaurem und Xanthin-Baryt durch aufeinander folgende Behandlung mit kaltem und kochendem Wasser, welches die beiden ersten Barytsalze löst, zu scheiden. Strecker. — 2. Aus Guanin durch Behandeln mit Salpetersäure, wodurch ein Gemenge von Xanthin und einer Nitroverbindung (Neubauer's u. Kerner's salpetersaures Nitroguanin) erhalten wird, welches Reductionsmittel völlig in Xanthin verwandeln. Strecker. — 3. In gleicher Weise aus Sarkin. — 4. Aus Harnsäure durch Natriumamalgam. Strecker. S. bei Sarkin.

Darstellung. 1. *Aus Guanin.* Man versetzt in starker Salpetersäure gelöstes Guanin kochend mit salpetrigsaurem Kali bis zur reichlichen Entwicklung rother Dämpfe, vermischt mit viel Wasser, löst den entstandenen gelben Niederschlag in kochendem Ammoniakwasser, versetzt die Lösung mit Eisenvitriol, so lange noch Eisenoxydhydrat und bis schwarzes Oxydoxydul niederfällt, filtrirt die noch stark ammoniakalische Lösung, verdunstet, zieht das schwefelsaure Ammoniak mit kaltem Wasser aus, löst den Rückstand nochmals in kochendem Ammoniakwasser und verdunstet wieder. Strecker.

2. *Aus Harn.* Man fällt den eingeengten Harn mit Barytwasser aus, verdunstet das Filtrat zum Krystallisiren des Harnstoff-Kochsalzes, verdünnt die Mutterlauge und fällt sie kochend mit essigsaurem Kupferoxyd. Der entstehende schmutzigbraune Niederschlag, nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser in warmer Salpetersäure gelöst und mit Silbersalpeter versetzt, scheidet beim Erkalten salpetersaures Xanthinsilberoxyd ab, welches man durch Umkrystallisiren aus kochender verdünnter Salpetersäure von Harnsäure, durch Digeriren mit ammoniakalischer Silberlösung von Salpetersäure befreit und

unter Wasser mit Hydrothion zerlegt. Aus der vom Schwefelsilber kochend abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich das Xanthin beim Einengen. Strecker. Stromeyer (*Ann. Pharm.* 134, 45) fällt den Harn mit Kalkmilch, neutralisirt das Filtrat genau mit Salzsäure, fällt mit Chlorquecksilber, zerlegt den Niederschlag durch Hydrothion, kocht das braune Filtrat mit Bleioxydhydrat, entfernt das gelöste Blei durch Hydrothion und verdampft, wo sich ein Gemenge von Xanthin und Harnsäure ausscheidet. Dieses wird durch Ausfällen mit Silbersalpeter u. s. w. wie oben gereinigt.

Städeler löst xanthinhaltigen Harnstein (V, 514) in warmem 10-proc. Ammoniakwasser, wo sich ein Theil des Xanthins als Ammoniakverbindung beim Stehen ausscheidet, ein zweiter durch Kohlensäure gefällt, der Rest beim Verdunsten erhalten wird. — S. d. Darstellung von Xanthin aus Fleisch und die Bestimmung des Xanthins beim Sarkin.

Eigenschaften. Weisses oder gelbliches Pulver, welches beim Drücken mit dem Nagel Wachsglanz annimmt, aus mikroskopischen rundlichen Körnern bestehend; bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als Haut oder in Schuppen zurück. Strecker. Städeler.

			Strecker. Mittel.	Städeler.	Scherer.
10 C	60	39,48	39,60	39,43	39,57
4 N	56	36,84	36,85		
4 H	4	2,63	3,06	2,91	3,16
4 O	32	21,05	20,49		
$C^{10}N^4H^4O^4$	152	100,00	100,00		

Strecker analysirte aus Guanin, Städeler aus Harnstein, Scherer aus Pferdefleisch dargestelltes Xanthin.

Zersetzungen. 1. Verändert sich nicht bei 150°, wird bei weiterem *Erhitzen* ohne zu schmelzen schwarz, giebt Geruch nach verbrennendem Haar, Cyan und Blausäure aus und entwickelt weissen Rauch, welcher sich zu einem leichtflüchtigen Sublimat von kohlensaurem Ammoniak und zu einem beim Wiedererhitzen verkohlenden Sublimat verdichtet; es bleibt viel Kohle. Strecker. Im schiefliegenden offenen Rohr wird ein dünner weisser Anflug (von unverändertem Xanthin, Strecker) erhalten. Städeler. — 2. Die ohne Gasentwicklung erfolgende Lösung in *Salpetersäure* lässt, wenn sie kochend verdampft wird, einen gelben Rückstand, welcher sich mit Kali gelbroth, beim Erhitzen violettroth färbt. Strecker. — 3. Xanthin-Silberoxyd bildet beim Erhitzen mit *Iodformafer* Zweifach-Methylxanthin, verschieden vom isomeren Theobromin. Strecker.

Verbindungen. Mit *Wasser.* — Xanthin zeigt, je nachdem es durch Eindampfen seiner Lösungen oder durch Fällen erhalten ist, eine verschiedene Löslichkeit in Wasser, Strecker, auch scheint durch mehrmaliges Behandeln mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser der Rest schwieriger löslich zu werden. Scherer. Aus der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure gefälltes Xanthin löst sich in 396 Th., 570 bis 723 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten auf 10° bleibt 1 Th. in 2120 Th. Wasser gelöst. Strecker. Durch Abdampfen erhaltenes Xanthin löste sich in 1650, 2901 und 9488 kaltem, in 1147 und 1166 Th. (1310 bis 1380 Th. Strecker) kochendem Wasser, beim Erkalten blieb 1 Th. in 2405 und 5674 Th. gelöst. Scherer. Städeler fand sein Xanthin löslich in 1178 Th.

kochendem, etwa 14000 Th. Wasser von 40°; Almén (*Züricher Viertelj.* 6, Heft 3; *Lieb. Kopp* 1862, 534) in 1336 bis 1498 Th. kochendem, 14150 bis 14580 Th. Wasser von 16°, endlich Dürr in 400 Th. kochendem, 2000 Th. kaltem Wasser. — Die heissgesättigte Lösung scheidet beim Erkalten entweder Flocken ab, oder trübt sich schon bei schwachem Abkühlen milchig und klärt sich dann nur sehr langsam. Strecker. Die Lösung fault oder schimmelt sehr leicht. Städeler.

Schwefelsaures Xanthin. — Die farblose Lösung von Xanthin in warmem etwas verdünnten Vitriolöl erfüllt sich beim Erkalten mit dünnen durchsichtigen Schuppen, welche auf einer porösen Platte das schwefelsaure Salz als lockere perlglänzende Krystallmasse zurücklassen. — Mikroskopische rhombische Tafeln. Luftbeständig, giebt an Wasser ohne Aenderung der Form die Schwefelsäure ab. Verliert bei 110° 2,4 Proc. Wasser. Strecker.

	Krystalle.		Strecker.
$C^{10}N^4H^4O^4$	152	56,72	
$2\,SO^3$	80	29,85	30,6
$4\,HO$	36	13,43	
$C^{10}N^4H^4O^4,2(HO,SO^3)+2Aq$	268	100,00	

Salzsaures Xanthin. — Bei 120° getrocknetes Xanthin nimmt kein Salzsäuregas auf. Almén. Xanthin löst sich schwer in kalter Salzsäure, Scherer, aus der reichlich erfolgenden Lösung von fein vertheiltem Xanthin in kochender starker Salzsäure scheiden sich beim Erkalten Kugeln und Warzen, welche unter dem Mikroskop aus spitzen rhomboëdrischen häufig durchwachsenen perlglänzenden Blättchen bestehend erscheinen. — Löst sich langsam in kochendem Wasser, leichter in wässrigem Ammoniak. Strecker.

	Lufttrocken.		Strecker.
10 C	60	31,83	31,9
4 N	56	29,71	
5 H	5	2,65	3,0
4 O	32	16,98	
Cl	35,5	18,83	18,4
$C^{10}N^4H^4O^4,HCl$	188,5	100,00	

Scherer fand 19,29 Proc. HCl, 80,5 Xanthin (Rechn. = 19,3 HCl, 80,7 Proc. Xanthin).

Salpetersaures Xanthin. — Xanthin löst sich ohne Gasentwicklung in warmer mässig starker Salpetersäure und scheidet beim Stehen oder Einengen gelbe Kugeln und Warzen aus, welche aus sehr feinen Krystallen bestehen und sich in Kalilauge ohne gelbe Färbung lösen. Strecker.

Die Lösung in warmem *Ammoniakwasser* scheidet beim Erkalten Xanthin-Ammoniak in feinen Nadelsternen ab, welche sich in warmem Wasser lösen und beim Verdunsten alles Ammoniak verlieren; Essigsäure scheidet aus ihnen Xanthin. Städeler. — Aus der *alkalischen* Lösung scheiden sich beim Stehen an der Luft Krystallblättchen, durch Wasser vom beigemengten 2-fach-kohlensauren Kali

zu trennen. STRECKER. — Xanthin bildet beim Kochen mit *Barytwasser* eine schwerlösliche Verbindung mit 47,1 Proc. Baryt, also $C^{10}N^4H^4O^4$,2(BaO,HO), welche Formel 47,4 Proc. Baryt erfordert. STRECKER.

Ammoniakalisches Xanthin fällt aus ammoniakalischem *Chlorzink* oder *Chlorkadmium* weisse in viel Ammoniak lösliche Niederschläge. STRECKER. Aus salpetersaurem Xanthin fällt *Phosphormolybdänsäure* reichliche gelbe mikroskopische Würfel. SCHERER. Wässriges Xanthin verändert *Bleizuckerlösung* nicht, es trübt Bleiessig und scheidet dann amorphen xanthinhaltigen Bodensatz ab. STÄDELER. Aus ammoniakalischem Xanthin fällt Bleizucker weisse Flocken, welche beim Stehen oft zu glänzenden Krystallschuppen werden. STRECKER. — Aus wässrigem Xanthin fällt *essigsaures Kupferoxyd* erst beim Kochen gelbgrüne Flocken, STRECKER; *Chlorquecksilber, salpetersaures Quecksilberoxyd* und *-Oxydul* fällen noch bei grosser Verdünnung.

Xanthin-Silberoxyd. — a. Aus ammoniakalischem Xanthin fällt Silbersalpeter farblose Gallerte, welche nach dem Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Trocknen bei 120° 56 Proc. Silber hält, also $C^{10}N^4H^4O^4$,2AgO (Rechn. = 56,2 Proc. Ag). — b. Versetzt man in verdünnter Salpetersäure gelöstes Xanthin mit Silbersalpeter, so lösen sich die entstehenden Flocken beim Kochen und scheiden sich besonders bei viel Salpetersäure erst nach Tagen in wawellitartigen oder bei verdünnterer Säure häutig zusammenhängenden Nadeln langsam aus. Dieser Niederschlag, anscheinend eine Verbindung von Salpetersäure, Silberoxyd und Xanthin, verliert beim Waschen mit Wasser die Säure und einen Theil des Silbers, so dass der Rückstand wechselnde Zusammensetzung (21,8 bis 27,8 Proc. C; 39,8 bis 26,7 Proc. Ag) zeigt. STRECKER.

Aus warmem conc. salzsauren Xanthin scheiden sich nach dem Vermischen mit *Chlorplatin* und Stehen gelbe Nadeln eines Platindoppelsalzes, dem sich Warzen von salzsaurem Xanthin beimengen. STRECKER.

Harnsäure (V, 515).

$C^{10}N^4H^4O^6 = C^{10}N^4H^4,O^6$.

$C^8N^2H^3(NCyH)O^6$, also Barbitursäure, in welcher Wasserstoff durch NCyH vertreten ist. BAEYER.

Vorkommen. Auch im Harn von Pflanzenfressern, BRÜCKE (*Müller's Archiv* 1842, 91), was MEISSNER für Kaninchenharn bestätigt. Im Harn des Hundes stets bei Fleischnahrung, nicht bei Pflanzenkost. MEISSNER. S. auch VIII, 326. — Im Harn der Schildkröte. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 111, 368); im Kothe der Limaxarten. VOGEL u. REISCHAUER (*N. Repert.* 6, 357). — In der Lunge, Milz, Leber des Rinds, CLOËTTA (*Ann. Pharm.* 99, 289); im Rindshirn. MÜLLER (*Ann. Pharm.* 103, 131). SCHERER (*Ann. Pharm.* 107, 314).

Ueber die quantitative Bestimmung im Harn s. ZABELIN (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 313); HEINTZ (*Ann. Pharm.* 130, 179).

Darstellung. Aus Peruguano. Man trägt in Vitriolöl, welches im Wasserbade erhitzt ist, sein gleiches Gewicht getrockneten Guano und lässt die Masse im Wasserbade stehen, so lange noch Kohlen-

säure und Salzsäure entweichen. Sie wird mit 12 Th. Wasser verdünnt, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, welchen man auswäscht, in Natronlauge löst, mit Salzsäure fällt und zur völligen Entfärbung nochmals in Vitriolöl löst und mit nicht zu viel Wasser fällt. Löwe (*J. pr. Chem.* 96, 408). — *Aus Taubenexkrementen.* Arppe (*Ann. Pharm.* 87, 237) kocht 3½ Pfd. Taubenexkremente mit 20 Lth. Borax und 70 Pfund Wasser eine Stunde, kolirt, löst im Filtrat ½ Pfd. Salmiak und sammelt das nach 12 Stunden ausgeschiedene harnsaure Ammoniak. Es wird durch Kochen mit verdünnter Boraxlösung, Fällen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure, nochmaliges Lösen in Kalilauge und Fällen gereinigt.

Zur Entfärbung der Harnsäure vermischt man ihre alkalische Lösung mit mangansaurem Kali und fällt mit Säure. Gössmann (*Ann. Pharm.* 99, 374).

Zersetzungen. 2. a. Wird bei Gegenwart freien Alkalis durch *Ozon* zersetzt, dabei Ammoniak, Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure bildend; bei Abwesenheit von Alkali werden Harnstoff, Kohlensäure und Allantoïn erzeugt. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 125, 209). — 2. b. Bei tagelangem Erhitzen mit *Wasser* auf 150° entsteht eine Lösung, welche beim Erkalten saures harnsaures Ammoniak absetzt, auch werden Kohlensäure und wenig eines gelben Körpers gebildet. Wöhler (*Ann. Pharm.* 103, 118). S. auch Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 103, 211; 107, 250). — 3. a. *Brom* erzeugt aus Harnsäure kein Substitutionsproduct, aber zersetzt sie bei 180° theilweis unter Entwicklung von viel Hydrobrom; bei Gegenwart von Wasser erzeugt Brom in der Kälte Alloxan, Harnstoff und Hydrobrom, bei höherer Temperatur Oxalsäure, Parabansäure und Bromammonium. Hardy (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 372). Blomstrand (*Ann. Pharm.* 123, 251) erhielt aus Harnsäure durch wässriges Brom eine Säure, deren schwerlösliches Kalksalz in grossen Krystallen anschoss. — Mit Brom versetztes *unterchlorigsaures Natron* färbt Harnsäure vorübergehend intensivroth. Dietrich (*Anal. Zeitschr.* 4, 176).

4a. Harnsäure löst sich in wässriger *chloriger Säure* zu Chloralursäure, bei überschüssiger chloriger Säure werden auch ein amorpher gelber und Würfel eines rothbraunen Körpers gebildet, welche beide chlorhaltig sind. — Die durch Verdunsten der Lösung, Aufnehmen in heissem Weingeist und Umkrystallisiren zu erhaltende *Chloralursäure* bildet weisse perlglänzende Schuppen von saurer Reaction, welche sich wenig in kaltem, mehr in heissem Weingeist lösen. Sie röthen sich im unreinen Zustande an der Luft oder beim Erhitzen. Aus ihrer wässrigen, mit kohlensaurem Alkali neutralisirten Lösung fällen salpetersaurer Baryt und salpetersaures Bleioxyd krystallische Niederschläge, Silbersalpeter fällt käsigen Niederschlag. Schiel (*Ann. Pharm.* 112, 78; *Lieb. Kopp* 1859, 101).

Chloralursäure nach Schiel.			Schiel.
14 C	84	27,76	27,30
6 N	84	27,76	28,10
11 H	11	3,64	3,81
Cl	35,5	11,74	11,41
11 O	88	29,10	30,38
$C^{14}N^{6}ClH^{11}O^{11}$	302,5	100,00	100,00

4. b. Harnsäure wird durch anhaltendes Kochen mit conc. *Salzsäure* nicht verändert. STÄDELER. — Zu 8. Giesst man mit Wasser zerriebene Harnsäure in kochendes *übermangansaures Kali*, so werden Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure gebildet, bei langsamem Zusatz von kaltem übermangansauren Kali, bis sich die Flüssigkeit röthet, entstehen auch Allantoïn und ein saurer Syrup, vielleicht Lantanursäure. NEUBAUER (*Ann. Pharm.* 99, 217). — Zu 9. Beim Kochen von Harnsäure mit *Braunstein* und viel Wasser entstehen Allantoïn, Oxalsäure, Harnstoff und wenig eines amorphen Körpers; Braunstein und Schwefelsäure erzeugen Parabansäure. G. WHEELER (*Krit. Zeitschr.* 9, 746). — Zu 12. Harnsäure reducirt aus kochendem *tartersaurem Kupferoxydkali* Kupferoxydul, sie reducirt aus *kohlensaurem Silberoxyd* bei Gegenwart von kohlensaurem Natron in der Kälte Metall. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 109, 65). — Zu 13. Conc. *Kalilauge* wirkt beim Kochen langsam ein und entwickelt wenig Ammoniak, bei halbjährigem Hinstellen damit bildet sich uroxansaures Kali, auch eine der Harnsäure ähnliche, in Ammoniak lösliche Säure, etwas Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 78, 287). — Zu 14. Durch sehr natriumarmes *Natriumamalgam* wird Harnsäure meist in Sarkin und in Xanthin verwandelt. STRECKER (*Ann. Pharm.* 131, 121). ROCHLEDER u. HLASIWETZ (*J. pr. Chem.* 93, 96) bemerkten keine Zersetzung der Harnsäure. — 15. Im Thierkörper wird Harnsäure in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt, auch kann Oxalsäure gebildet werden. NEUBAUER (*Ann. Pharm.* 99, 206). S. auch ZABELIN (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 326).

Schwefelsaure Harnsäure (V, 524). — Durch Eintragen von Harnsäure in auf 100° erwärmtes Vitriolöl bis zur Sättigung, Erkälten, Abgiessen der braunen Flüssigkeit von der entstandenen Krystallmasse, Auflösen der letztern in ihrem Maass warmen Vitriolöls und langsames Erkalten werden durchsichtige Krystalle $C^{10}N^4H^4O^6$, $6HO,SO^3$, erhalten. DESSAIGNES (*N. J. Pharm.* 25, 31; *Lieb. Kopp* 1854, 469). LÖWE (*J. pr. Chem.* 97, 108), welcher gleichfalls wie FRITZSCHE (V, 524) verfuhr, erhielt Krystalle mit 4 At. HO,SO^3. — Erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust, bei 110° färbt sich die geschmolzene Masse gelblich, entwickelt schweflige Säure und zersetzt sich, dabei in kochendem Wasser lösliche und darin unlösliche, aber in Kalilauge lösliche Producte bildend. LÖWE.

	Krystalle.		Löwe.
$C^{10}N^4H^4O^6$	168	46,15	45,34
4 SO^3	160	43,96	44,00
4 HO	36	9,89	9,90
$C^{10}N^4H^4O^6,4(HO,SO^3)$	364	100,00	99,24

Harnsaures Ammoniak. a. *Einfach* (V, 525). $C^{10}N^4H^3(NH^4)O^6$. — Wird durch Ueberleiten von Ammoniakgas über befeuchtete Harnsäure, auch durch Auflösen von Harnsäure in kochendem Ammoniakwasser und Vermischen mit Salzsäure, nicht bis zum Verschwinden

der alkalischen Reaction, erhalten, in letzterm Falle in Flocken, welche aus verfilzten mikroskopischen Nadeln bestehen und 90,03 Proc. Harnsäure (Rechn. = 90,80 Proc. $C^{10}N^4H^4O^6$) halten. Maly.

b. *Zwei-Drittel.* $2C^{10}N^4H^4O^6,3NH^3$. — Scheidet sich aus der Lösung von Harnsäure in kochendem Ammoniakwasser als amorpher Niederschlag, welcher sich im feuchten Zustande in Wasser löst, 86,72 Proc. Harnsäure (Rechn. = 86,82 Proc.) hält. Maly.

c. *Drei-Viertel.* $3C^{10}N^4H^4O^6$, $4NH^3$. — Vermischt man die wie bei b bereitete Lösung bei 50° mit Weingeist, so erscheinen zarte Nadelbündel, welche nach dem Waschen mit wässrigem Ammoniakweingeist 87,76 Proc. Harnsäure (Rechn. = 88,11 Proc.) halten. Sie lösen sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser. Maly (*J. pr. Chem.* 92, 10).

Harnsaures Natron. — Einfach (V, 530). Kocht man sehr verdünnte Natronlauge mit überschüssiger Harnsäure und vermischt nach dem Abkühlen und Absitzen mit conc. wässrigem halb-phosphorsauren Natron (oder mit 2-fach-kohlensaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem, salzsaurem, essigsaurem Natron), so entsteht ein weisser Niederschlag, aus mikroskopischen farblosen Kugeln bestehend, welche Fetttröpfchen gleichen. Die Kugeln verwandeln sich beim Auswaschen erst wenn die Salzlösung entfernt ist in Nadelgruppen, ohne dabei ihre Zusammensetzung zu ändern. Sie lösen sich leicht in kochendem Wasser. — Das lufttrockne Salz verliert bei 130° 4,20 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 4,15 Proc. HO) und ist dann noch zweifach gewässert. Baumgarten (*Ann. Pharm.* 117, 106). Doch versuchte B. nicht, das Wasser auszutreiben. Kr.

	Bei 130°.		Baumgarten.	
$C^{10}N^4H^2O^4$	150	72,12	70,04	71,04
NaO	31	14,90	14,66	15,39
3 HO	27	12,98		
$C^{10}N^4H^3NaO^6 + 2Aq$?	208	100,00		

Harnsaures Lithion. — Aus kohlensaurem Lithion und Harnsäure wird stets (auch nach V, 531) einfach-saures Salz, aber kein halbsaures erhalten. — Man kocht kohlensaures Lithion mit überschüssiger Harnsäure, verdunstet die heiss filtrirte Lösung und wäscht die sich abscheidenden Körner mit Weingeist. Geruchlos, geschmacklos, neutral. Wird durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung unter Abscheidung von aller Harnsäure zerlegt. Löst sich in 39 Th. kochendem, 115,8 Th. Wasser von 39°, 367,8 Th. von 20°. v. Schilling (*Ann. Pharm.* 122, 241).

	Bei 100°.		v. Schilling.
$C^{10}N^4H^2O^4$	150	86,21	84,27
LiO	15	8,62	8,49
HO	9	5,17	
$C^{10}N^4H^3LiO^6$	174	100,00	

Harnsaures Thalliumoxydul ist unlöslich. Kuhlmann.

Harnsaures Sarkin. — Wird aus salzsaurem Sarkin und harnsaurem Kali als krystallischer in Wasser etwas löslicher Niederschlag

erhalten, verschieden im Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Silbersalpeter vom isomeren Xanthin. Strecker.

* Harnsäurevinester (V, 535).

Drygin. *Russ. Pharm. Zeitschr.* 3, 3, 28, 49, 113 und 121; *Lieb. Kopp* 1864, 629.

Erhitzt man halb-harnsaures Bleioxyd mit überschüssigem Iodvinafer 24 Stunden auf 100° oder 12 Stunden auf 120°, so werden neben Iodblei Biäthylharnsäure = $C^{10}N^4H^2(2C^4H^5)O^5$ und Triäthylharnsäure = $C^{10}N^4H(3C^4H^5)O^6$ gebildet, durch kalten Aetherweingeist, welcher nur letztere löst, zu trennen.

a. Biäthylharnsäure. — Bleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als amorphe Masse, welche aus heissem Wasser in kurzen stumpfen Nadeln anschiesst, schwieriger als *b* sublimirbar. — Wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Löst sich in Wasser, in kalter verdünnter Kalilauge, durch Salzsäure amorph fällbar, in Weingeist, nicht in Aether.

b. Triäthylharnsäure. — Wird auch durch Erhitzen von Biäthylharnsäure mit Iodvinafer erhalten. — Kleine lange Nadeln, schmelzbar und sehr leicht sublimirend. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure unter Gasentwicklung, eine Substanz von der Zusammensetzung, nicht von den Eigenschaften der Biäthylharnsäure bildend. Wird aus der Lösung in kalter verdünnter Kalilauge durch Salzsäure in weissen Nadeln gefällt. Löst sich in heissem Wasser, in Weingeist und Aether.

Stickstoffamidkern $C^{10}N^4AdH^3$.

Guanin (V, 536).

$C^{10}N^5H^5O^2 = C^{10}N^4AdH^3,O^2$.

Neubauer u. Kerner. *Ann. Pharm.* 101, 318; *Lieb. Kopp* 1857, 409.
Kerner. *Ann. Pharm.* 103, 249 und 268; *Lieb. Kopp* 1857, 411.
Strecker. *Ann. Pharm.* 108, 141; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 347; *Chem. Gaz.* 1859, 151; *Lieb. Kopp* 1858, 546. — *Ann. Pharm.* 118, 151; *Répert. chim. pure* 3, 340; *Phil. Mag.* (4) 22, 136; *Lieb. Kopp* 1861, 523.
Scherer. *Ann. Pharm.* 112, 257; *Lieb. Kopp* 1859, 605.

Vorkommen. In der Pankreasdrüse zu 0,012 Proc. neben Xanthin. Scherer. In den Schuppen des Weissfisches. Barreswil (*Compt. rend.* 53, 246; *Ann. Pharm.* 122, 128). Bildet bei gewissen Krankheiten Concretionen im Schweinefleisch. Virchow (*Krit. Zeitschr.* 9, 377).

Darstellung. Neubauer u. Kerner verfahren wie Unger (V, 536), wenden dabei auf 10 Pfd. Guano 3 bis 4 Pfd. Kalk an und kochen bis die anfangs braune Flüssigkeit nur noch schwach grünlich erscheint, wozu 3 bis 4 Stunden erforderlich sind. Hierbei geht das Guanin in das Filtrat über, dagegen bleiben nach Strecker bei wiederholtem Auskochen von Guano mit Wasser und Kalkmilch Guanin und Harnsäure fast vollständig im unlöslichen Rückstande, daher man diesen Rückstand mit kohlensaurem Natron wiederholt auskocht und die Lösungen mit essigsaurem Natron und Salzsäure fällt. Es scheidet sich ein Gemenge von Guanin und Harnsäure ab, welches man wäscht und mit verdünnter Salzsäure auskocht, wobei salzsaures Guanin mit etwas Harnsäure in Lösung gehen, die meiste Harnsäure ungelöst bleibt. Man engt ein und lässt krystallisiren, kocht die Krystalle mit verdünntem Ammoniakwasser, wodurch dem salzsauren Guanin die Säure entzogen wird,

löst den Rückstand zur Zerstörung beigemengter Harnsäure in kochender Salpetersäure und erhält beim Erkalten salpetersaures Guanin, welches man durch Ammoniakwasser zerlegt. Strecker.

Zur *Reinigung* kleiner Mengen Guanin fällen Neubauer u. Kerner in warmen salzsaurem Wasser gelöstes salzsaures Guanin mit weingeistigem Chlorquecksilber, welches sie hinzusetzen bis eine Probe der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sich durch Ausscheidung von Chlorquecksilberoxyd röthlich färbt, sammeln den Niederschlag nach 12 Stunden, waschen mit Weingeist und zerlegen die in heissem salzsäurehaltigem Wasser gelöste Verbindung mit Hydrothion.

Behandelt man Pankreasdrüsen in der beim Sarkin (*Suppl.* 1015) angegegebenen Weise, so scheiden sich mit den späteren Krystallisationen des salzsauren Xanthins lange Nadeln von salzsaurem Guanin aus, leichter als salzsaures Xanthin in Wasser löslich. Diese werden durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure mit Hülfe von Thierkohle gereinigt.

	Guanin.	Neubauer u. Kerner.	Mittel.	Scherer.
10 C	60	39,73	39,64	39,81
5 N	70	46,35	46,25	46,43
5 H	5	3,31	3,41	3,24
2 O	16	10,61	10,70	10,52
$C^{10}N^5H^5O^2$	151	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verdunstet man die ohne Gasentwicklung erfolgende Lösung von Guanin in überschüssiger *Salpetersäure*, so tritt wenn die Lösung zum Syrup geworden Blasenwerfen ein; bei wiederholtem Verdunsten mit frischer Salpetersäure und Erhitzen des trocknen Rückstandes wird alles zur schön citrongelben Masse, welche (Oxalsäure hält, Neubauer u. Kerner) ein Gemenge von Xanthin und einer Nitroverbindung ist und durch Reductionsmittel völlig zu Xanthin wird. Strecker. Neubauer u. Kerner beschrieben das Gemenge als salpetersaures *Nitroguanin*. Der beim Verdunsten von Guanin mit Salpetersäure auf Platinblech bleibende citrongelbe Rückstand löst sich in Alkalien mit schön rothbrauner Farbe. Neubauer u. Kerner. Will u. Gorup-Besanez. — 2. Trägt man in mit *Salzsäure* von 1,1 spec. Gew. übergossenes Guanin allmählich *chlorsaures Kali* ein, so lange noch ungelöstes Guanin vorhanden, so werden Parabansäure (*Suppl.* 655) und Guanidin (*Suppl.* 121), in kleiner Menge Xanthin und Harnstoff; zuweilen auch Oxalsäure gebildet. Bildung der Parabansäure und des Guanidins: $C^{10}N^5H^5O^2 + 2HO + 6O = C^6N^2H^2O^6 + C^2N^3H^5 + 2CO^2$. — Bildung des Xanthins: $C^{10}N^5H^5O^2 + 3O = C^{10}N^4H^4O^4 + HO + N$. Strecker. — 3. In Alkalien gelöstes Guanin reducirt *Uebermangansäure* zu Manganoxyd unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Harnstoff und Oxyguanin. Kerner. — 4. Wird nach dem Einnehmen zum Theil als Harnstoff mit dem Harn, zum Theil unverändert mit den Fäces ausgeschieden. Kerner.

Hydriod-Guanin. — Beim Eintragen von Guanin in heisse wässrige Hydriodsäure scheiden sich weissgelbe Nadeln ab, welche sich an der Luft rasch dunkler färben; beim Einengen der Mutterlauge werden citrongelbe Blätter erhalten, reicher an Iod als die un-

gefärbte Verbindung. Die weissgelben wie die citrongelben Krystalle färben sich an der Luft dunkelbraunroth und geben dann an Aether Iod ab, während Guaninhydrat (? Kr.) bleibt. Kerner. Hier scheint eine Zersetzung einzutreten. Kr.

Durch Einleiten von Hydrothion in die in kochendem Wasser vertheilten rothgelben Krystalle werden farblose schöne Krystalle erhalten, nach Kerner von gewässertem Hydriod-Guanin. Sie halten 42,9 Proc. HI, 23,3 Proc. N, entsprechend 42,9 Proc. Guanin und sind nach Kerner $3(C^{10}N^5H^5O^2,HI) + 7Aq$.

Hydrobrom-Guanin. — Krystallisirt aus der Lösung von Guanin in heisser Hydrobromsäure beim Erkalten in gelbweissen Nadeln, welche unter 100° verwittern, gegen 180° schmelzen und sich zersetzen. Sie halten lufttrocken 31,92 Proc. HBr, 27,72 Proc. N, entsprechend 59,8 Proc. Guanin und sind nach Kerner $3(C^{10}N^5H^5O^2,HBr) + 7Aq$.

Salzsaures Guanin. — Die aus verdünnter Salzsäure anschiessenden Nadeln sind nach Scherer 4-fach-gewässert.

			Scherer.	
$C^{10}N^5H^5O^2$	151	67,56	65,67	70,00
HCl	36,5	16,33	15,64	16,03
4 HO	36	16,11		
$C^{10}N^5H^5O^2,HCl + 4Aq$	223,5	100,00		

Guanin-Baryt. — $C^{10}N^5H^3Ba^2O^2$. Scheidet sich aus der Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in farblosen Nadeln, welche neben Vitriolöl oder bei 110° Wasser verlieren und dann 53,0 Proc. Baryt halten (Rechn. = 53,5 Proc. BaO). Strecker.

Chlorzink-salzsaures Guanin. — Während salzsaures Guanin aus verdünnter Chlorzinklösung unverbunden anschiesst, wird durch Eintragen von salzsaurem Guanin in warmes syrupdickes wässriges Chlorzink eine Lösung erhalten, welche die Verbindung als weisses Krystallmehl oder auch in schönen wasserhellen Krystallen abscheidet. Diese lösen sich in Salzsäure und Natronlauge, wenig in Wasser. Neubauer u. Kerner.

	Krystalle.	Neubauer u. Kerner.	
$C^{10}N^5H^5O^2$	151	53,43	53,3
Zn	32,6	11,54	11,8
2 Cl	71	25,13	25,6
H	1	0,35	
3 HO	27	9,55	
$C^{10}N^5H^5O^2,HCl,ZnCl + 3Aq$	282,6	100,00	

Chlorcadmium-salzsaures Guanin. — Mit überschüssigem Chlorcadmium vermischtes schwach saures wässriges salzsaures Guanin lässt die Doppelverbindung in perlglänzenden dünnen weissen Blättchen auskrystallisiren, welche sich in Wasser und Salzsäure lösen. Neubauer u. Kerner.

	Blättchen.	Neubauer u. Kerner.	Mittel.
$2C^{10}N^5H^5O^2$	302	33,06	33,6
5 Cd	280	30,65	30,4
7 Cl	248,5	27,20	27,1
2 H	2	0,22	
9 HO	81	8,87	
$2(C^{10}N^5H^5O^2,HCl),5CdCl+9Aq$	913,5	100,00	

Chlorquecksilber-Guanin. — Aus in salzsäurehaltigem Wasser gelöstem salzsauren Guanin fällt wässriges Chlorquecksilber weisses schweres Krystallmehl, aus mikroskopischen kurzen Säulen bestehend. Löst sich leicht in Säuren und wässrigem Cyankalium. — Verliert beim Erhitzen unter 155° kein Wasser, dann zugleich auch Chlorquecksilber. Neubauer u. Kerner.

		Neubauer u. Kerner.	Mittel.
$C^{10}N^5H^5O^2$	151	32,33	32,2
2 Hg	200	42,83	43,0
2 Cl	71	15,20	15,6
5 HO	45	9,54	
$C^{10}N^5H^5O^2,2HgCl+5Aq$	467	100,00	

Chlorquecksilber-salzsaures Guanin. — Wird statt der vorigen Verbindung bei Anwendung von heissem weingeistigen Sublimat erhalten. Neubauer u. Kerner.

		Neubauer u. Kerner.	
$C^{10}N^5H^5O^2$	151	45,48	45,7
Hg	100	30,12	30,2
2 Cl	71	21,38	21,5
H	1	0,30	
HO	9	2,72	
$C^{10}N^5H^5O^2,HCl,HgCl+Aq$	332	100,00	

Aus salpetersaurem Guanin fällt *salpetersaures Quecksilberoxyd* weissen amorphen Niederschlag, welcher sich in Salzsäure, Blausäure und Cyankalium löst und von 58,6 bis 64 Proc. wechselnde Mengen Oxyd hält. Neubauer u. Kerner.

Salpetersaures Silberoxyd-Guanin. — Aus wässrigem salpetersauren Guanin scheidet Silbersalpeter reichliche Flocken, welche sich nicht in verdünnter Salpetersäure lösen, aus der Lösung in starker kochender Salpetersäure beim Erkalten rasch und fast vollständig in feinen farblosen Nadeln anschiessen. Strecker.

	Nadeln.	Strecker.	
10 C	60	18,69	19,1
6 N	84	26,16	
5 H	5	1,56	1,9
8 O	64	19,94	
Ag	108	33,65	33,2
$C^{10}N^5H^5O^2,AgO,NO^5$	321	100,00	

Guanin ist nicht mit *Ameisensäure* und *Essigsäure* verbindbar und wird durch die Salze dieser Säuren aus seinen Salzlösungen gefällt. Es löst sich kaum in wässriger *Milchsäure, Bernsteinsäure, Citronsäure* und *Hippursäure.* Neubauer u. Kerner.

Ueberharnsäure (V, 540). — Die durch Oxydation von Guanin (*Suppl.* 1027) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Ueberharnsäure Unger's ist Parabansäure (*Suppl.* 655). Strecker.

* Oxyguanin (V, 540).

Kerner. *Ann. Pharm.* 103, 250.

Man versetzt in Kalilauge gelöstes Guanin mit übermangansaurem Kali, so lange sich die Flüssigkeit in der Kälte oder bei 70° noch unter Fällung von Manganoxyd entfärbt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, löst das niedergefallene Oxyguanin in Ammoniakwasser, versetzt mit soviel Silberlösung, wie zur Fällung des Farbstoffs erforderlich und fällt mit Schwefelsäure.

Das frisch gefällte Oxyguanin ist eine geruch- und geschmacklose farblose durchsichtige Gallerte, auch bei mikroskopischer Betrachtung völlig amorph.

	Berechnung nach Kerner.		Kerner. Bei 100°.	
10 C	60	30,77	30,33	30,60
4 N	56	28,72	30,24	28,80
7 H	7	3,59	3,90	3,70
9 O	72	36,92	35,54	36,90
$C^{10}N^4H^7O^9$	195	100,00	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*, nicht oder kaum in verdünnten *Säuren*, ausser in überschüssiger Salpetersäure, welche Lösung es beim Verdunsten unverändert hinterlässt. — Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak, Alkalien* und *Erdalkalien,* durch Kohlensäure fällbar; diese Lösungen lassen beim Verdunsten amorphe Massen.

Wird aus der ammoniakalischen Lösung durch *Bleizucker* und durch *Silbersalpeter* gefällt, der letztere Niederschlag ist eine weisse amorphe Gallerte, welche sich am Lichte färbt.

	Silberoxyd-Oxyguanin.		Kerner. Bei 100°.
10 C	60	19,29	19,27
4 N	56	18,01	18,03
7 H	7	2,25	2,25
9 O	72	23,15	23,17
AgO	116	37,30	37,28
$C^{10}N^4H^7O^9$,AgO	311	100,00	100,00

Oxyguanin löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether.*

* Pseudoharnsäure (V, 540).

$C^{10}N^4H^6O^8 = C^{10}N^4H^6O^4,O^4$.

A. Schlieper u. A. Baeyer. *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (2) 9, Nr. 2; *Instit.* 1860, 182; *Lieb. Kopp* 1860, 327. — *Ann. Pharm.* 127, 3; *Par. Soc. Bull.* 6, 49.

Bildung. Beim Einwirken von cyansaurem Kali auf Uramil ($C^8N^3H^5O^6 + KO,CyO = C^{10}N^4H^5KO^8$), oder auf Murexid, welches zuerst in Uramil übergeht.

Darstellung. Man kocht Uramil mit conc. wässrigem cyansauren Kali, bis nach Luftzutritt keine rothe Färbung mehr entsteht, wobei sich pseudoharnsaures Kali als gelbes Krystallpulver abscheidet. Aus diesem wird die Säure durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure geschieden.

Eigenschaften. Weisse kleine Säulen oder krystallisches Pulver. Geschmacklos. Verliert bei 160° nicht an Gewicht.

			Baeyer. Mittel.
10 C	60	32,24	32,1
4 N	56	30,13	29,5
6 H	6	3,22	3,6
8 O	64	34,41	34,8
$C^{10}N^4H^6O^8$	186	100,00	100,0

Zersetzungen. Zerfällt beim Einwirken von wässrigem *Brom* oder *Salpetersäure* unter Sauerstoffaufnahme in Alloxan und Harnstoff. $C^{10}N^4H^6O^8 + 2O = C^8N^2H^2O^8 + C^2N^2H^4O^2$. — *Übermangansaures Kali* zerstört die Säure in der Kälte; beim Erhitzen mit *Bleisuperoxyd* und Wasser werden Kohlensäure, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet, ein Theil bleibt als pseudoharnsaures Bleioxyd unzersetzt. — Wird nicht verändert durch *Hydrothion, schweflige Säure* und andere Reductionsmittel.

Verbindungen. Löst sich sehr schwer in kaltem und heissem *Wasser.* — Löst sich leicht in wässrigen Aetzalkalien, zerlegt kohlensaure und essigsaure Alkalien durch Bildung von *Salzen.* Auch durch doppelte Zersetzung, oder durch Einwirken der entsprechenden cyansauren Salze auf Uramil werden pseudoharnsaure Salze erhalten. Die Salze schmelzen beim Glühen unter Bildung von Cyanmetall, sie lösen sich alle, doch sparsam in Wasser, am reichlichsten das Natronsalz, und krystallisiren beim Erkalten der heissen Lösung.

Pseudoharnsaures Ammoniak. — Durch Sättigen von kochendem verdünnten Ammoniakwasser mit der Säure, oder durch Kochen von Uramil mit cyansaurem Ammoniak. — Sehr lockere Blättchen und Nadeln. Löst sich nicht reichlicher in conc., wie in verdünntem Ammoniakwasser und verbindet sich nicht mit mehr Ammoniak. — Verliert über 100° 8,23 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. = 8,3 Proc. HO), röthet sich und entwickelt Ammoniak über 130°.

	Bei 130°.		Baeyer.
10 C	60	29,55	29,6
5 N	70	34,48	
9 H	9	4,43	4,9
8 O	64	31,54	
$C^{10}N^4H^5(NH^4)O^8$	203	100,00	

Kalisalz. — $C^{10}N^4H^5KO^8 + 2Aq.$ — Aus cyansaurem Kali und Uramil, oder durch Auflösen von Pseudoharnsäure in heissem wässrigen essigsauren Kali. — Sehr lockere glänzende Blättchen.

Löst sich schwierig in Wasser, leicht in Kalilauge, daraus mit demselben Kaligehalt krystallisirend und durch Kohlensäure oder Essigsäure unverändert fällbar. — Verliert erst über 140° 7,6 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 7,4 Proc. HO) und röthet sich über 180°. Hält 15,0 Proc. Kali.

Natronsalz. — $C^{10}N^4H^5NaO^8 + 4Aq$ — Aus der Lösung der Säure in kochendem wässrigen essigsauren Natron schiessen beim Erkalten verwachsene Säulen an, welche sich in heissem Wasser lösen, bei 140° 14,5 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 15,0 Proc. HO) verlieren, 9,6 Proc. Natrium, 22,5 Proc. Stickstoff halten (Rechn. = 9,4 Proc. Na, 23,0 N). Wird aus der leicht erfolgenden Lösung in Natronlauge durch Weingeist als Oel gefällt, welches zur weissen amorphen Masse erstarrt, mit demselben Gehalt an Natron und Wasser.

Barytsalz. — Aus der Säure und essigsaurem Baryt in feinen langen Nadeln, aus salzsaurem Baryt und den Alkalisalzen als Krystallpulver zu erhalten. Verliert bei 150° 14,95 Proc. = 5 At. Wasser (Rechn. = 15,0 Proc. HO).

		Getrocknet.		Baeyer.
10	C	60	3,67	23,7
4	N	56	22,09	21,5
5	H	5	1,97	2,3
	Ba	68,5	27,02	26,8
8	O	64	25,25	25,7
$C^{10}N^4H^5BaO^8$		253,5	100,00	100,0

Das *Kalksalz* krystallisirt in schönen Säulen.

Das *Bleioxydsalz* wird durch Kochen der Säure mit wässrigem Bleizucker in Krusten mit 2 At. Wasser erhalten. *Bleiessig* fällt aus pseudoharnsauren Salzen einen in überschüssigem Bleiessig löslichen Niederschlag. — Das *Kupferoxydsalz* bildet kleine grüne Nadeln, das *Quecksilberoxydul-* und das *-Oxydsalz* bilden glänzende Blätter und Nadeln. — Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, welcher sich bald schwärzt. — Pseudoharnsaures *Aethylamin* (und Anilin) gleichen dem Ammoniaksalz.

* Uroxansäure (V, 540).

$C^{10}N^4H^{10}O^{12} = C^{10}N^4H^{10}O^6,O^6$.

Städeler. *Ann. Pharm.* 78, 286; *Chem. Gaz.* 1851, 301; *N. J. Pharm.* 20, 306. — *Ann. Pharm.* 80, 119; *Chem. Gaz.* 1852, 31; *Lieb. Kopp* 1851, 451.

Bildung. Aus Harnsäure durch Aufnahme von 6 At. Wasser, welche unter dem Einflusse des Aetzkalis erfolgt.

Als Harnsäure mit überschüssiger conc. Kalilauge einige Tage gekocht, dann im offenen Gefässe bei Seite gestellt wurde, schied sich anfangs saures harnsaures Kali ab, welches nach Wochen verschwand, wobei sich gleichzeitig glänzende Tafeln von uroxansaurem Kali bildeten. Aus diesen scheidet verdünnte Salzsäure die Uroxansäure.

Eigenschaften. Mikroskopische farblose durchsichtige Tetraëder oder concentrisch geordnete Säulen.

	Im Vacuum.		Städeler.
10 C	60	27,03	26,89
4 N	56	25,23	
10 H	10	4,50	4,17
12 O	96	43,24	
$C^{10}N^4H^{10}O^{12}$	222	100,00	

Zersetzungen. Bildet beim *Erhitzen* auf etwas über 100° Wasser und Kohlensäure, erhält man längere Zeit auf 130°, so beträgt der Gewichtsverlust 34,84 Proc., und die (wahrscheinlich auch unter Austritt von kohlensaurem Ammoniak oder Cyanammonium) entstandene gelbe hygroskopische Masse, Städeler's *Uroxil*, hält 29,82 Proc. C, 4,46 H. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Säure zum braunen Oel, entwickelt Ammoniak, lässt beim Erkalten erstarrendes Destillat übergehen und Kohle zurück. — Beim Kochen mit *Wasser* tritt Kohlensäureentwicklung und Zersetzung ein. — Starke *Salpetersäure* wirkt erst beim Erwärmen, löst ohne Gasentwicklung und lässt beim Erkalten grosse Krystalle erscheinen; beim Verdunsten bleibt ein weisser Rückstand, welcher sich nicht mit Ammoniak röthet.

Die Säure löst sich wenig in kaltem *Wasser.* — Aus ihrer Lösung in *Ammoniakwasser* fällt Weingeist Krystalle.

Uroxansaures Kali. — Grosse geschoben-vierseitige Tafeln mit abgestumpften Ecken. Perlglänzend, neutral. Löst sich in kaltem, sehr reichlich und ohne Zersetzung in heissem Wasser, durch Weingeist fällbar. — Verliert bei 100° 14,79 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 14,95 Proc. HO), und wird milchweiss, schmilzt bei stärkerem Erhitzen und zersetzt sich unter Ausgabe von kohlensaurem Ammoniak.

			Städeler.
10 C	60	17,03	17,20
4 N	56	15,90	15,87
14 H	14	3,98	3,88
16 O	108	36,34	36,76
2 KO	94,2	26,75	26,29
$C^{10}N^4H^8K^2O^{12} + 6Aq$	332,2	100,00	100,00

Barytsalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch salzsauren Baryt und wenig Weingeist in dichten Flocken gefällt, welche sich in Nadeln verwandeln.

Kalksalz. — Glänzende vierseitige Tafeln, schwieriger als das Barytsalz durch Weingeist fällbar.

Bleisalz. — Zarte atlasglänzende Schuppen, unlöslich in Wasser. Hält 52,05 Proc. Bleioxyd, der Formel $C^{10}N^4H^8Pb^2O^{12}$ entsprechend (Rechn. = 52,24 Proc. PbO).

Silbersalz. — Weisse Flocken, welche sich am Sonnenlichte oder beim Erhitzen mit der Flüssigkeit färben.

Die Säure löst sich nicht in *Weingeist.*

* Kynurensäure (V, 450).

Liebig. *Ann. Pharm.* 86, 125; *Chem. Soc.* 6, 113; *N. Ann. Chim. Phys.* 38,488; *Lieb. Kopp* 1853,606. — *Ann. Pharm.* 108, 354; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 121; *Lieb. Kopp* 1858, 573. — *Ann. Pharm.* 140, 143.

Vorkommen. Im Hundsharn, in Spuren bei Fleischnahrung, reichlicher bei Fettnahrung oder Fett mit wenig Fleisch. Liebig. Nach Voit u. Riederer

(*Krit. Zeitschr.* 9, 58) reichlich bei Fleischnahrung, weniger bei Zusatz von Fett oder Kohlehydraten zur Nahrung. Meissner (*Untersuchung über d. Entsteh. d. Hippurs.* Hannover, 1866, 200; *Krit. Zeitschr.* 10, 9) fand die Säure auch bei reichlicher Fleischnahrung nicht immer im Hundsharn, gar nicht bei vegetabilischer Nahrung. — Ein von Eckhard (*Ann. Pharm.* 97, 358; *Lieb. Kopp* 1856, 712) beobachteter Körper aus dem Harn eines mit Fleisch gefütterten Hundes gehört wohl hierher.

Scheidet sich aus dem Hundsharn (besonders nach Zusatz von 4 Proc. rauchender Salzsäure, Voit u. Riederer) beim Stehen als Absatz, durch Auflösen in verdünntem Kalkwasser, Erwärmen und Fällen mit Salzsäure zu reinigen. Liebig. Oder man kocht mit Wasser und kohlensaurem Baryt, wo das Filtrat beim Eindampfen Krystalle von kynurensaurem Baryt abscheidet, während die Harnsäure beim kohlensauren Baryt bleibt. Meissner.

Eigenschaften. Seidenglänzende lockere mikroskopische Nadeln von saurer Reaction. Werden dieselben unter der salpetersauren Lösung, aus welcher sie gefällt wurden, am warmen Orte aufbewahrt, so verwandeln sie sich in lange vierseitige glasglänzende Nadeln.

Hält 61,81 Proc. C, 9,42 und 8,77 Proc. N, 4,59 H, 24,51 O. Liebig.

Schmilzt beim *Erhitzen* zum braunen Oel, liefert weisses krystallisches, in Weingeist lösliches Sublimat, auch Oel von Benzonitrilgeruch und lässt eine Spur Kohle. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Veränderung, aus der beim Erwärmen entstehenden braunen Lösung fällt Wasser citrongelben amorphen Niederschlag, zuweilen neben unveränderter Kynurensäure.

Löst sich leicht in kochender *verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure* oder *Salpetersäure,* beim Erkalten gestehen die Lösungen zum Nadelbrei. — Löst sich in der Kälte nur in sehr stark *alkalischen Flüssigkeiten,* in der Wärme auch in wässrigen kohlensauren Alkalien, sie neutralisirend. Liebig. Die Säure zersetzt den kohlensauren Baryt und wird aus der Lösung nicht durch Kohlensäure gefällt. Meissner. Leitet man in ihre Lösung in Barytwasser Kohlensäure, so fallen kohlensaurer und kynurensaurer Baryt nieder, aber erhitzt man mit dem Niederschlage zum Sieden, so löst sich letzteres Salz und krystallisirt aus dem Filtrat. Liebig. — Das *Barytsalz* bildet perlglänzende Blättchen, das *Kalksalz* kurze Nadeln, aus der Lösung der Säure in Ammoniakwasser fällt *Silbersalpeter* dicken weissen, beim Erhitzen nicht verschwindenden Niederschlag.

Die Säure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether.*

Stammkern $C^{10}H^{10}$.

Amylen oder Myle (V, 541).

$C^{10}H^{10}$.

Vorkommen und Bildung. 1. Im Destillat der Bogheadkohle. Williams (*Chem. Soc.* 15, 359; *Ann. Pharm.* 126, 103). — 2. Findet sich unter den beim Auflösen von Roheisen in Säuren entweichenden Gasen. Hahn (*S. Suppl.* 573). — 3. Bildet sich in kleiner Menge bei der trocknen Destillation von essigsaurem oder buttersaurem Baryt, von essigsaurem Natron mit Natronkalk. Berthelot (*Ann. Pharm.* 100, 124; 108, 200).

4. Chloroform wirkt langsam auf Zinkäthyl, Amylen, (Aethylwasserstoff?) nebst kleinen Mengen Propylen und Vinegas bildend.

$C^2HCl^3 + 3C^4H^5Zn = C^{10}H^{10} + C^4H^6 + 3ZnCl$. Reith u. Beilstein (*Ann. Pharm.* 124, 242). Die Bromverbindung kochte meist bei 174 bis 176°.

5. Beim Einwirken von Zinkäthyl auf Iodallylafer. Wurtz. Hat man nach *Suppl.* 543 Zinkäthyl mit der äquivalenten Menge Iodallylafer erhitzt, die erzeugten Flüssigkeiten mit Natrium gereinigt und fractionirt, so hält der zwischen 28 und 40° übergegangene Theil Amylen und Amylwasserstoff. Er hält 83,85 Proc. C, 15,17 H (Rechn. für $C^{10}H^{10}$ = 85,71 C, 14,29 H, für $C^{10}H^{12}$ 83,33 C, 16,67 H), besitzt 2,405 Dampfdichte und verbindet sich bis auf beigemengten Amylwasserstoff mit Brom zu $C^{10}H^{10}Br^2$ von 177 bis 183° Siedpunkt. Aus diesem Zweifach-Bromamylen wird durch weingeistiges Kali Monobromamylen, durch essigsaures Silberoxyd mit Eisessig Essig-Amylenester erhalten, auch vereinigt sich das im ursprünglichen Gemenge enthaltene Amylen mit Hydriod zu einer mit Hydriod-Amylen isomeren Verbindung, neben welcher aber auch andere Iodverbindungen entstehen. Das so erhaltene Hydriodamylen siedet bei 140 bis 145°, das auf anderem Wege erzeugte bei 130°, es bleibt zweifelhaft, ob dieser Unterschied durch Beimengungen bedingt ist, oder auf eine Verschiedenheit des aus Iodallyl erzeugten Amylens mit dem anderer Herkunft deutet. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 51). S. auch Berthelot (*Par. Soc. Bull.* 5, 461), welcher den Kohlenwasserstoff als *Aethylenpropylen* bezeichnet, und Wurtz' Entgegnung (*Par. Soc. Bull.* 5, 462).

6. Bei vielen Zersetzungen des Amylenhydrats und anderer Amylenverbindungen, aber auch bei einigen der Amylverbindungen. Bei der Zersetzung von Chlormylafer mit essigsaurem oder benzoesaurem Natron, Berthelot (*Compt. rend.* 56, 700), von Chlormylafer, Reboul u. Truchot (*Compt. rend.* 64, 1243; *Krit. Zeitschr.* 10, 438), oder Iodmylafer, Erlenmeyer (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 337), mit weingeistigem Kali tritt etwas Amylen auf. — Bei der trocknen Destillation von amylschwefelsaurem Kalk. Kekulé (V, 580).

Darstellung. Man lässt 1 Th. geschmolzenes Chlorzink mit $^2/_3$ Mylalkohol übergossen unter Schütteln mehrere Tage stehen, destillirt, wo die Einwirkung bei 70 bis 80° beginnt, bis die Temperatur auf 130 bis 140° gestiegen ist und Schaumbildung eintritt. Das Destillat hält Amylen, Wasser, unzersetztes Fuselöl und Polymere des Amylens; es wird aus dem Wasserbade destillirt, entwässert und über Natrium rectificirt. So hält es noch Amylwasserstoff beigemengt. Aus dem Rückstande sind Biamylen, Triamylen und Tetramylen zu erhalten. Bauer (*Wien. Acad. Ber.* 44 (2), 87; *Krit. Zeitschr.* 4, 645; *Lieb. Kopp* 1861, 659). Linnemann (*Ann. Pharm.* 143, 350) destillirt 1 Th. Mylalkohol mit $2^1/_2$ Th. geschmolzenem Chlorzink langsam und so dass kein Steigen stattfindet, bis $^2/_3$ des Mylalkohols an Flüssigkeit übergegangen sind, lässt erkalten, giesst das braune dicke Oel vom erstarrten Chlorzink ab und verwendet letzteres noch 3 bis 4 Mal zur Umwandlung von Mylalkohol in Amylen. S. über die hierbei auftretenden Producte beim Mylalkohol.

Eigenschaften. Kocht bei 33 bis 34°; spec. Gew. bei 0° = 0,66277 (0,6633 Linnemann), bei 10° = 0,6549. H. L. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 143).

Das aus Mylalkohol entstehende Amylen ist nicht die dem Vinegas (C^2,C^2H^3,H) homologe Verbindung, C^2,C^8H^9,H, sondern Propyläthylen C^2,C^2H^3,C^6H^7, Kolbe (*Ann. Pharm.* 132, 109), vielmehr Isopropyläthylen. Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 10, 118).

Zersetzungen. 1. a. Verändert sich nicht bei 300°, Bauer, aber zersetzt sich theilweis, wenn es in einer Glasglocke bis zum Erweichen des Glases erhitzt wird; dabei werden Spuren Acetylen und Theer, ferner Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^n, nämlich Propylen und Butylen, und andere der Formel $C^{2n}H^{2n+2}$ gebildet. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (4) 9, 442). — Bei der unvollständigen Verbrennung tritt Acetylen auf. Berthelot (*Ann. Chim Phys.* (4) 9, 414). — 1. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit wässrigem *Chlorzink* auf 300°, aber geschmolzenes Chlorzink bildet bei 100° Biamylen und andere Polymere. Bauer. Berthelot. In gleicher Weise (aber rascher) wirkt *Vitriolöl*, Bauer, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt, deren untere eine der Amylschwefelsäure isomere und eine der Isäthionsäure entsprechende Säure hält. Berthelot (*Par. Soc. Bull.* 5, 461; *Ann. Pharm.* 128, 311). Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 8, 362) erhielt aus Amylen mit reinem oder mässig verdünntem Vitriolöl keine gepaarte Säure. Bei 100° verkohlt Vitriolöl einen Theil des Amylens. Bauer.

2. Amylen wird durch eine Lösung, welche 3 bis 8 Proc. *zweifach-chromsaures Kali* und genügende *Schwefelsäure* hält, in der Wärme zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Chapman u. Thorp (*Krit. Zeitschr.* 10, 113; *Ann. Pharm.* 142, 171). Bei etwa 20° entwickelt die Mischung viel Kohlensäure, hält etwas nach Münze riechendes Oel, Aceton und Essigsäure gebildet, bei Siedhitze entstehen nur Essigsäure, Kohlensäure und Spuren Aceton. Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 8, 362; *Lieb. Kopp* 1865, 309). Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 148) erhielt dieselben Producte wie aus Amylenhydrat. — 3. *Uebermangansaures Kali* wirkt wie 2-fach-chromsaures Kali mit Schwefelsäure. Chapman u. Thorp. Truchot (*Compt. rend.* 63, 274; *Krit. Zeitschr.* 9, 542) erhielt Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, auch trat Geruch nach Buttersäure auf. Kaltes übermangansaures Kali erzeugt flüchtige Säuren, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und vielleicht Brenzweinsäure. Berthelot (*Compt. rend.* 64, 36). — Amylen reducirt trocknes *Silberoxyd* bei 190°. Erlenmeyer.

4. Bei wochenlangem Stehen von Amylen mit *Wasserstoffsuperoxyd* in möglichst conc. salzsaurer Lösung wird Amylenchlorhydrat gebildet, welches der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Die übrige Flüssigkeit lässt nach dem Fortnehmen der Salzsäure mit Silberoxyd und dem Einengen einen bittern Syrup, welcher mit Halbchlorschwefel Amylenchlorhydrat liefert, also Amylenoxydhydrat hält. Carius (*Ann. Pharm.* 129, 167). — 5. Wird Amylen mit 4 bis 5 Maass *rauchender Salpetersäure* erhitzt, so tritt beim Sieden reichliche Entwicklung von Salpetrigsäuregas ein, es erscheinen in der Säure untersinkende Oeltropfen und im Halse ein dünner Anflug fettiger weisser Krystalle. Leitet man Amylendampf mit Luft durch kochende rauchende Salpetersäure, oder Untersalpetersäure in Amylen, so werden Krystalle von Amylenbinitroxyd gebildet. Guthrie (*Ann. Pharm.* 116, 247; 119, 83).

6. *Brom* erzeugt meist Zweifach-Bromamylen, Cahours (*Compt. rend.* 31, 291), aber auch etwas Zweifach-Brom-Monobromamylen.

Reboul (*Compt. rend.* 58, 1058; *Ann. Pharm.* 133, 84). Auch in der Kältemischung erfolgt beim Eintropfen von Brom heftige Wärmeentwicklung. — Verschluckt *Chlorgas* rasch und bildet auch mit wässrigem Chlor Salzsäure. Guthrie. Bei Siedhitze wird viel, aber bei — 15° kaum Salzsäure gebildet, aus der anfangs in der Kälte und später bei Siedhitze mit Chlorgas gesättigten Flüssigkeit können durch gebrochene Destillation Monochloramylen, viel Zweifach-Chloramylen, sowie Zweifach-Chlor-Monochloramylen und Zweifach-Chlor-Bichloramylen geschieden werden. Bauer (*J. pr. Chem.* 100, 41).

7. Vereinigt sich mit *Salzsäure* und *Hydrobromsäure* weniger rasch und vollständig als Propylen. Berthelot (*Compt. rend.* 44, 1350; *Ann. Pharm.* 104, 185). Es vereinigt sich auch mit *Hydriodsäure*, wobei die mit Chlor-, Brom-, Iodmylafer isomeren, nicht identischen Verbindungen Hydrochlor-, Hydrobrom-, Hydriod-Amylen entstehen. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 148). Es verschluckt wie Wasser Hydrobrom- und Hydriodsäure, weniger leicht Salzsäure und vereinigt sich mit *Blausäure*. Markownikoff (*Krit. Zeitschr.* 9, 502). Vereinigt sich nicht mit *Essigsäure* bei 100°. Wurtz.

8. Wird durch wässrige *unterchlorige Säure* rasch in Amylenchlorhydrin verwandelt. Carius (*Ann. Pharm.* 126, 199). — Schüttelt man Amylen mit *Iod, Quecksilberoxyd* und *Wasser*, so werden Iodquecksilber (welches sich ohne Amylen nicht bildet) und unterjodige Säure erzeugt, welche letztere sich mit Amylen vereinigt und dabei ein schweres, durch Destillation zersetzbares Amylenjodhydrin erzeugt. Dieses Iodhydrin bildet mit essigsaurem Silberoxyd Essigsäure, Iodsilber und Amylenoxyd, welches zwischen 95 und 100° siedet. — Bei Gegenwart von absolutem Weingeist erzeugen Iod, Quecksilberoxyd und Amylen ausser Iodquecksilber ein nur im Vacuum destillirbares Gemenge von Iodhydrinen, unter diesen die Verbindung $2C^{10}H^{10},C^4H^5,O^2I$. Erhitzt man dieses Gemenge mit essigsaurem Silberoxyd, so werden erhalten: *a.* ein bei 150° siedender Körper, $2C^{10}H^{10},C^4H^5,O^4,C^4H^3O^2$; *b.* ein bei 165° siedender, $C^{10}H^{10},C^4H^5,O^4,C^4H^3O^2$, welcher das Hauptproduct bildet und sich mit Hydriodsäure bei 150° unter Bildung von Iodvinafer und Iodmylafer zerlegt. Lippmann (*Compt. rend.* 63, 968; *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 124).

9. Bildet mit *Phosgengas* unter Freiwerden von Wärme weisse Nebel, welche sich zur senfartig stechend riechenden Flüssigkeit verdichten, die sich bei mehrtägigem Stehen mit Wasser nicht zersetzt. Beim Destilliren dieser Flüssigkeit werden erhalten: Amylen, Zweifach-Chloramylen, durch Chlorgehalt des Phosgengases gebildet, und zwischen 90 und 100° siedendes heftig riechendes Product mit 44,16 Proc. Chlor, welches durch Addition von Phosgengas zu Amylen gebildetes *Leucinsäurechlorid*, $C^{12}H^{10}O^2Cl^2$ (Rechn. = 41,07 Proc. Cl), oder eine isomere Verbindung ist. Dieses Product bildet mit Eisessig und Bleizucker bei 120° Chlorblei, Kohlensäure und Amylen, mit Barytwasser bei 120° salzsauren, kohlensauren Baryt, Amylen und ein krystallisirbares Barytsalz, dessen Säure leicht schmelzbare mikroskopische Nadeln bildet. Lippmann (*Ann. Pharm.* 129, 81; *Lieb. Kopp* 1863, 377).

10. Amylen erwärmt sich etwas mit *Fünffachchlorphosphor* und wird ohne Salzsäureentwicklung zur fast trocknen Masse, welche sich mit Wasser in phosphorige Säure, Salzsäure und Zweifach-Chloramylen zerlegt. GUTHRIE (*Ann. Pharm.* 121, 108). — Vereinigt sich mit *Halbchlorschwefel* zu Amylenbisulfochlorid, mit *Einfach-Chlorschwefel* zu Amylenbichlorosulfid. GUTHRIE (*Ann. Pharm.* 113, 266). — 11. Ueberschüssiges Amylen wird durch *Iodcyan* erst beim Erwärmen unter Bildung brauner Producte angegriffen. ERLENMEYER (*Krit. Zeitschr.* 6, 545).

Chlorplatin-Amylen-Chlorkalium. — 1. Während in wässriger Salzsäure gelöstes Einfach-Chlorplatin Vinegas durch Bildung von Chlorplatinvine (IV, 701) verschluckt und mit Propylen eine entsprechende Verbindung erzeugt, wirkt es auf Amylen weder beim Schütteln noch beim Erwärmen auf 100°. Aber löst man, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen, das Einfachchlorplatin in weingeistiger Salzsäure, mischt Amylen zu und erhitzt im Wasserbade, bis die anfangs weinrothe Farbe der Flüssigkeit in braunroth übergegangen, so wird Chlorplatin-Amylen gebildet, welches beim Schütteln mit conc. wässrigem Chlorkalium von diesem als Chlorkaliumverbindung aufgenommen wird, daher die wässrige Lösung beim Einengen neben Vitriolöl und Kalk Warzen von Chlorplatin-Amylen-Chlorkalium absetzt. — 2. Dieselbe Verbindung wird leichter rein erhalten durch anhaltendes Kochen von Mylalkohol mit Zweifach-Chlorplatin am Rückflusskühler, Abdestilliren bis noch $^1/_6$ zurück ist und Schütteln dieses Rückstandes mit conc. wässrigem Chlorkalium. Es scheiden sich an der Grenze des aufschwimmenden Mylalkohols und der unterstehenden wässrigen Schicht Krystalle von Chlorplatin-Amylen-Chlorkalium ab, welche man durch Umkrystalliren aus möglichst wenig warmem Wasser in glänzenden gelben Blättchen, dem Iodblei ähnlich, erhält. Sie verlieren neben Vitriolöl 4,42 Proc. Wasser und lösen sich sehr leicht in Wasser, welche Lösung beim Kochen in entweichendes Amylen und rückbleibendes Einfach-Chlorplatin mit Chlorkalium zerfällt. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 145, 67).

			BIRNBAUM.
10 C	60	13,92	13,65
10 H	10	2,32	2,98
K	39,2	9,10	9,34
2 Pt	197,4	45,79	45,81
3 Cl	106,5	24,71	24,88
2 HO	18	4,16	4,33
$KCl,C^{10}H^{10},Pt^2Cl^2+2Aq$	431,1	100,00	100,99

Amylwasserstoff oder Lemyle (V, 542).

$$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{10},H^2.$$

BAUER. *Compt. rend.* 51, 572; *Par. Soc. Bull.* 1860, 171; *Krit. Zeitschr.* 3, 747; *Lieb. Kopp* 1860, 405.

Schorlemmer. *Chem. Soc.* 15, 419; *Ann. Pharm.* 125, 103; *Lieb. Kopp* 1862, 385. — *Chem. Soc.* (2) 1, 216; *Ann. Pharm.* 127, 311; *Lieb. Kopp* 1863, 531.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 13; *Lieb. Kopp* 1863, 523.

Vorkommen u. *Bildung.* Im leichten Theeröl der Cannelkohle, [Bogheadkohle, Williams (*Chem. Soc.* 15, 130)], und reichlich im amerikanischen Petroleum. Schorlemmer, Pelouze u. Cahours. Bildet sich neben Amylen u. a. Prod. bei der Zersetzung von Mylalkohol mit Chlorzink. Bauer. Wurtz. — Bei der Zersetzung von Zinkamyl mit Wasser. Frankland. — Beim Erhitzen von Terpenthinöl mit 80 Th. conc. Hydriodsäure neben anderen Producten. Berthelot (*Krit. Zeitschr.* 10, 310).

Findet sich in dem bei 30 bis 32° übergehenden Theile des Petroleums und wird durch mehrstündiges Hinstellen mit Vitriolöl, Waschen und Trocknen gereinigt. Pelouze u. Cahours. Aus dem Gemisch von Amylwasserstoff und Amylen ist ersteres erst, nachdem man das Amylen am Brom gebunden hat, zu scheiden. Bauer. Man reinigt dann noch durch Erhitzen mit Natrium. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 300).

Eigenschaften. Sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, Pelouze u. Cahours, von Chloroformgeruch. Schorlemmer.

Spec. Gew.	Siedpunkt.	Beobachter.
0,636 bei 17°	39 bis 40°	Schorlemmer (früher).
	34°	Schorlemmer (später).
0,628 bei 17°	30°	Pelouze u. Cahours.
	30°2	Warren (*Krit. Zeitschr.* 8, 666).
	30°	Wurtz.

Ronald's Angaben (*Chem. Soc.* (2) 3, 54; *J. pr. Chem.* 94, 425) sind sehr abweichend (Spec. Gew. 0,6004 bei 0°, Siedp. 6 bis 8°).

Leicht entflammbar, *brennt* mit leuchtender nicht russender Flamme. Bei der unvollständigen Verbrennung tritt Acetylen auf; in der *Glühhitze* werden dieselben Producte wie aus Amylen gebildet. Berthelot. S. *Suppl.* 1036. — Wird durch *rauchendes Vitriolöl, rauchende Salpetersäure* oder *Salpeterschwefelsäure* nicht, Pelouze u. Cahours, durch *Brom* erst bei 100° angegriffen. Bauer. — *Chlor* wirkt lebhaft ein, entwickelt Salzsäure und bildet anfangs Chlormylafer, bei längerer Einwirkung Quadrichlormylafer und andere Producte. Bauer. Pelouze u. Cahours. — *Phosgengas* erzeugt bei 120° Chlorcapronyl und Salzsäure. Harnitzky (*Ann. Pharm.* 136, 121).

Amylwasserstoff löst *Fette* leicht. Pelouze u. Cahours. Löst bei 18° sein Maass *Acetylen.* Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (4) 9, 425).

Myläther (V, 543).

$C^{20}H^{22}O^2 = C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{11}O.$

Nicht die von Balard durch Erhitzen von Chlormylafer mit weingeistigem Kali erhaltene Flüssigkeit von 111 bis 112° Siedpunkt, welche Williamson als Aethylamyläther erkannte, sondern die von

Gaultier und Rieckher (*Ann. Pharm.* 64, 336) durch Destilliren von Fuselöl mit Vitriolöl dargestellte ist Myläther. — Bildet sich auch (neben Amylen und Mylalkohol) beim Einwirken von Silberoxyd auf Iodmylafer. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 223). Bei der trocknen Destillation von amylschwefelsaurem Kalk. Kekulé (V, 580).

Rieckher schüttelt das aus Fuselöl und Schwefelsäure erhaltene Destillat zur Entfernung von schwefliger Säure mit 2-fach-chromsaurem Kali, zur Entfernung von Mylalkohol mit Vitriolöl, wobei sich eine leichte Oelschicht erhebt, nach deren Entfernung man den Myläther aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser scheidet.

Kocht bei 175 bis 183° Rieckher, 176° Williamson, 170 bis 175° Wurtz. Spec. Gew. bei 12° = 0,779 Rieckher, bei 0° = 0,7994 Wurtz. Dampfdichte = 5,535 (Rechn. = 5,548). Wurtz.

			Rieckher.	Williamson.
20 C	120	75,95	75,24	75,81
22 H	22	13,92	13,82	14,09
2 O	16	10,13	10,94	10,10
$C^{20}H^{22}O^2$	158	100,00	100,00	100,00

Zersetzt sich auch bei 250° nicht mit Vinäther. Friedel u. Crafts (*Par. Soc. Bull.* (2) 2, 104).

*Amylenäther oder Pseudoamyläther (V, 543).

$C^{20}H^{22}O^2 = 2C^{10}H^{10},H^2O^2$.

Ad. Wurtz. *Compt. rend.* 57, 479; *Ann. Pharm.* 129, 365; *Lieb. Kopp* 1863, 516.

Biamylenhydrat von Wurtz. — Bildet sich in kleiner und wechselnder Menge beim Behandeln von Hydriod-Amylen mit Wasser und Silberoxyd neben Amylen und Amylenhydrat, und wird aus den gegen 170° übergehenden Producten geschieden.

Gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 0,909 spec. Gew. bei 0° [0,876 bei 0° (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 149)], etwa 163° Siedpunkt. — Zerfällt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200° in Amylen und Amylenhydrat. — Bildet beim Einleiten von Hydriodsäure Hydriod-Amylen. — Löst sich nicht in Wasser.

			Wurtz.
20 C	120	75,95	75,37
22 H	22	13,92	14,41
2 O	16	10,13	10,22
$C^{20}H^{22}O^2$	158	100,00	100,00

Mylalkohol (V, 543).

$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10},H^2O^2$.

Bildung. Mylaldehyd wird durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser zu Mylalkohol reducirt. Friedel (*Compt. rend.* 55, 53; *Ann. Pharm.* 124, 326). So verhält sich auch das durch trockne De-

stillation von baldriansaurem mit ameisensaurem Salz dargestellte Valeral. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 441). — Auch bei Zersetzung von Mylaldid mit Kalk wird Mylalkohol gebildet. FITTIG (*Ann. Pharm.* 114, 66).

Zur Reinigung schüttelt HIRSCH (*N. Repert.* 10, 294; *Lieb. Kopp* 1861, 609) rohes Fuselöl wiederholt mit dem gleichen Maass gesättigter Kochsalzlösung, so lange dadurch noch Weingeist entzogen wird, dann mit 3 bis 4 Maass Wasser und destillirt, wobei der wässrige Theil des Destillats allen Weingeist aufnimmt.

Spec. Gew.	Siedpunkt.	Beobachter.
0,8142 bei 15°	—	MENDELEJEF (*Lieb. Kopp* 1860, 7).
0,8248 bei 0°	131°6 bei 0,743	KOPP.
0,8113 bei 18°7	—	KOPP (*Lieb. Kopp* 1855, 33).
0,818 bei 14°	132°	DELFFS (*Lieb. Kopp* 1854, 26).
—	132°	FAVRE u. SILBERM. (*Lieb. Kopp* 1847, 90).

Ueber physiol. Wirkung s. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 73, 212; *Lieb. Kopp* 1850, 563).

Käuflicher Mylalkohol ist ein Gemenge einer linksdrehenden und einer optisch inactiven Verbindung, welche sich übrigens fast ganz gleichen, nur dass die vom activen Mylalkohol sich ableitenden Verbindungen sämmtlich activ sind, nicht die vom inactiven erhaltenen. Nur indem man aus dem Gemenge amylschwefelsauren Baryt darstellt und diesen sehr oft umkrystallisirt, lässt sich eine Trennung bewirken, indem ein $2^1/_2$ Mal löslicheres actives Salz und ein schwerer lösliches inactives erhalten werden. Der aus dem activen Salz regenerirte Mylalkohol ist linksdrehend ($[\alpha]$ = etwa 4,9°), siedet bei 127 bis 128° und ist um 1 Proc. spec. schwerer, der aus dem inactiven Salz wiedererhaltene von 129° Siedpunkt ist selbst optisch unwirksam. PASTEUR (*Compt. rend.* 41, 296; *Ann. Pharm.* 96, 255; *Lieb. Kopp* 1855, 614). Auch WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 283) beobachtete am Mylalkohol wechselndes Linksdrehungsvermögen, welches in verschiedenen Proben 1,204 bis 3,509° betrug (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 283). — Aus Reis und Getreide gewonnener Mylalkohol besass von 127 bis 131° steigenden Siedpunkt, der leichter flüchtige Antheil zeigte ein etwas anderes Verhalten gegen Chromsäure als der schwere flüchtige. CHAPMAN u. THORP. S. unten.

Isomer mit Amylenhydrat. Ein primärer Alkohol (*Suppl.* 575), aber nach ERLENMEYER (*Krit. Zeitschr.* 10, 117) ein solcher, welcher statt des wahren Butylrestes $3C^2H^2,C^2H^3$, den Isobutylrest, $C^2H^2,C^2H,2C^2H^3$, enthält, also Isobutylcarbinol, dem Isobutylalkohol homolog. Hierfür spricht namentlich der Umstand, das aus Mylalkohol erhaltenes Amylen bei der Oxydation Aceton liefert. ERLENMEYER (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 337). PEDLER's Versuche (welche mir erst bei der Correctur dieses Bogens zugehen und bei Baldriansäure nachgetragen sind, KR.) bestätigen ERLENMEYER's Ansicht für inactiven Mylalkohol, aber scheinen die Constitution des activen zweifelhaft zu lassen.

Zersetzungen. 1. Der Dampf wird im Vacuum des Barometers beim Durchschlagen *electrischer Funken* unter Bildung von Acetylen zersetzt. DE WILDE (*Par. Soc. Bull.* (2) 6, 267). — 2. Erleidet in zerstreuten und rascher im directen Sonnenlichte an der *Luft* allmähliche Oxydation, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd und eine Säure,

wohl Baldriansäure gebildet werden. Schönbein (*J. pr. Chem.* 98, 261). — Siedender Mylalkohol wird durch Einleiten von Sauerstoff zu Baldriansäure. Railton (*Chem. Soc.* 6, 205). — Er nimmt *Ozon* beim Schütteln auf und bildet Mylaldid und Baldriansäure. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 110, 103). — 3. Zerfällt beim Durchleiten seines Dampfes durch ein schwach glühendes Rohr unter Bildung von Gasen, welche hauptsächlich Propylen, Reynolds (*Chem. Soc.* 3, 111; *Ann. Pharm.* 77, 114), auch Aethylen und Butylen (vergl. *Suppl.* 774), sowie flüssige Kohlenwasserstoffe, Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84), und etwas Acetylen halten. Caventou (*Par. Soc. Bull.* 5, 162). Bei zu starker Hitze entsteht fast nur Sumpfgas. Reynolds.

3. *a.* Kocht man Mylalkohol mit *Schwefel*, so entweicht wenig Hydrothion, reichlicher werden schwefelhaltige Producte erzeugt, wenn man Mylalkoholdampf in siedenden Schwefel leitet. Brion (*Par. Soc. Bull.* 5, 496; *Lieb. Kopp* 1863, 467).

4. Leitet man *Chlorgas* durch Mylalkohol, wobei sich derselbe vorübergehend gelb färbt und auf 83 bis 90° erhitzt, so geht unter Entweichen von Salzsäure Chlormylafer über; bei weiterer Einwirkung des Chlors, welche bei Anwendung einiger Unzen Mylalkohol erst nach 8 bis 10 Tagen erschöpft ist, wird das Endproduct $C^{10}H^7Cl^5$, als Zwischenproducte werden Körper erhalten, deren Zusammensetzung den Formeln $C^{10}H^9ClO^2$ und $C^{10}H^8Cl^2O^2$ annähernd entspricht und deren letzterer bei der Zersetzung mit weingeistigem Kali Baldriansäure, aber keine Angeliksäure liefert. Das Endproduct ist ein zäher gelber Syrup, welcher nach dem Trocknen neben Kalk 24,57 Proc. C, 2,56 H, 70,32 Cl hält, also wohl der Hauptmenge nach $C^{10}H^7Cl^5$ ist (Rechn. = 24,39 Proc. C, 2,86 H, 72,59 Cl), und welcher bei der Zersetzung mit weingeistigem Kali Chlorkalium und die Verbindung $C^{10}H^6Cl^4$ liefert. Letztere ist farblos, wird an der Luft sauer und braun, siedet erst über 200° und hält 29,24 Proc. C, 3,10 H und 68,62 Cl (Rechn. = 28,84 C, 2,88 H, 68,28 Cl). Barth (*Ann. Pharm.* 119, 216; *Lieb. Kopp* 1861, 609).

5. Werden 120 Gr. Mylalkohol mit 2500 Gr. Wasser und 1500 Gr. *Chlorkalk* destillirt, so bildet sich ausser zurückbleibendem buttersauren Salz ein bei 62 bis 64° siedendes Oel von 1,27 spec. Gew., welches sich mit Vitriolöl stark bräunt. Hiermit behandelt und rectificirt besteht es aus 14,6 Proc. C, 1,7 H, 83,7 Cl, aber ist ein Gemenge, welches Chloroform hält, und aus welchem nach der Zerstörung des Chloroforms mit weingeistigem Kali eine gegen 70° siedende Flüssigkeit von 0,88 spec. Gew. erhalten wird. Sie hält 51,5 Proc. C, 10,1 H, 38,8 Cl, wie Chlorbutylafer, mit dem sie Gerhard für einerlei zu halten scheint. Gerhard (*Ann. Pharm.* 122, 363). Schlagdenhauffen (*N. J. Pharm.* 30, 401; *Lieb. Kopp* 1856, 576) erhielt Chloroform. — Mylalkohol bildet mit *chlorigsaurem Bleioxyd* und *Schwefelsäure* Baldrianmylester. Schiel (*Ann. Pharm.* 112, 76).

6. *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew., welche man durch eine Wasserschicht getrennt mit nahezu dem gleichen Maass Mylalkohol überschichtet, bildet bei monatlangem Stehen Baldrianmylester,

Oxalsäure und gelben Farbstoff. A. Claus (*J. pr. Chem.* 102, 384). — Auf 90° erwärmter Mylalkohol verschluckt *Untersalpetersäuregas*, geräth ins Sieden und lässt leichtflüchtige Producte übergehen; leitet man das Gas bis zur Sättigung ein, wozu bei 164 Gr. Mylalkohol 8 bis 9 Stunden erforderlich sind, so lassen sich aus dem entstandenen Product nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron, Trocknen und Rectificiren Salpetrigmylester und Baldrianmylester (kein Mylaldid) sondern, auch werden Baldriansäure und ein nicht flüchtiger schwarzbrauner Rückstand erhalten. Bunge (*Krit. Zeitschr.* 9, 84).

7. (Zu 8.) Lösungen, welche 3 bis 8 Proc. *zweifach-chromsaures Kali* und genügende *Schwefelsäure* halten, oxydiren Mylalkohol zu Baldriansäure und Baldrianmylester, aber ein bei der gebrochenen Destillation von käuflichem Mylalkohol übergehender leichter flüchtiger Antheil (s. oben) erzeugte dabei Baldriansäure, Buttersäure und Kohlensäure, wohl wegen Gehalt an einem dem gewöhnlichen isomeren secundären Mylalkohol. Chapman u. Thorp (*Chem. Soc.* (2) 4, 477; 5, 30, *Krit. Zeitschr.* 10, 113 und 115). S. auch Baldriansäure.

8. (Zu 12 u. 13.) *Dreifach-Chlorphosphor* bildet ausser Chlormylafer auch Amylphosphorigchlorür, Menschutkin, *Fünffach-Chlorphosphor* ausser Chlormylafer auch Biamylphosphorsäure. Fehling.

9. Mit *Halbchlorschwefel* mischt sich Mylalkohol zur gelben Flüssigkeit, welche Salzsäure und schweflige Säure ausgiebt, beim Erwärmen Schwefel abscheidet, Chlormylafer übergehen lässt und dann unter Entwicklung stinkender schwefelhaltiger Producte verkohlt. Bei überschüssigem Mylalkohol werden Chlormylafer und Schwefligmylester mit Mylemerkaptan erzeugt. Carius u. Fries. Hier bildet nach Carius (*Ann. Pharm.* 106, 334) der Halbchlorschwefel zunächst Mylemerkaptan und Chlorthionyl: $C^{10}H^{12}O^2 + 2(S^2Cl) = C^{10}H^{12}S^2 + S^2O^2Cl^2$; welche dann mit einander Schwefel, Schwefligmylester, Chlormylafer und Salzsäure erzeugen: $4C^{10}H^{12}S^2 + 3S^2O^2Cl^2 = 12S + (2C^{10}H^{11}O,2SO^2) + 2C^{10}H^{11}Cl + 4HCl$. — *Einfach-Chlorschwefel* zerlegt sich mit Mylalkohol unter Bildung von Salzsäure, schwefliger Säure, Chlormylafer und Halbchlorschwefel. Carius u. Fries (*Ann. Pharm.* 109, 1). Nach Carius, welcher den Einfachchlorschwefel als ein Gemenge von Halb- und Zweifachchlorschwefel betrachtet, wirkt nur dieser letztere: $SCl^2 + C^{10}H^{12}O^2 = HCl + SO^2 + C^{10}H^{11}Cl$. — *Chlorthionyl*, $S^2O^2Cl^2$, entwickelt mit Mylalkohol Salzsäure und bildet Schwefligmylester. Carius (*Ann. Pharm.* 111, 98).

10. (Zu 15.) Beim Destilliren von Mylalkohol mit *Chlorzink* werden ausser Amylen und Amylwasserstoff noch andere den genannten homologe Kohlenwasserstoffe erzeugt, deren Siedpunkt von unter 50° bis über 400° steigt, auch bleibt ein nicht destillirbarer schwarzer kohliger Rückstand. Wurtz. Unterbricht man die Destillation bei 140 bis 160°, so hält der Rückstand Triamylen und Tetramylen. Bauer (*Krit. Zeitschr.* 4, 645).

Destillirt man 1 Th. Mylalkohol mit ½ Th. frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink nach 24-stündigem Stehen, sondert aus dem übergehenden Oel den unter 50° siedenden Antheil, welcher Amylen und Amyl-

wasserstoff hält, behandelt die höher siedenden Antheile nochmals mit Chlorzink, auch zur Entfernung von Mylalkohol wiederholt mit Natrium, so lassen sich durch gebrochene Destillation abscheiden: *a.* zwischen 60 und 70° siedendes Hexylen mit Hexylwasserstoff; *b.* zwischen 80 und 85° Heptylen mit Heptylwasserstoff; *c.* bei 120 bis 130° Octylen und Octylwasserstoff; *d.* Nonylen und Nonylwasserstoff von 135 bis 150° Siedpunct; *e.* Biamylen und Biamylwasserstoff; endlich gehen über 400° siedende öldicke Kohlenwasserstoffe über. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 300; *Ann. Pharm.* 128, 225). Alle diese Kohlenwasserstoffe entstehen aus dem Mylalkohol selbst, nicht, wie Berthelot (*Par. Soc. Bull.* 5, 461; *Ann. Pharm.* 128, 311) will, aus anderen dem Mylalkohol beigemengten Alkoholen, von denen derselbe nur sehr wenig hält. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 463; *Ann. Pharm.* 128, 316).

11. Bildet beim Kochen mit *Zweifach-Chlorplatin* Chlorplatin-Amylen (*Suppl.* 1038), Mylaldid und chlorhaltige Producte. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 145, 67).

12. Versetzt man in 12 Th. *Salpetersäure* zu 2 Th. gelöstes *Quecksilber* bei 60° mit 10 Th. Mylalkohol, so wird unter sehr heftiger Reaction Oxalsäure, aber keine dem Knallquecksilber entsprechende Verbindung gebildet; aus der erkälteten Flüssigkeit scheiden sich Krystalle eines Doppelsalzes von oxalsaurem Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. v. Gilm (*Wien. Acad. Ber.* 30, 124; *Lieb. Kopp* 1858, 402). — 13. *Cyanphosphor* wirkt heftig unter Bildung von Phosphorigmylester und wasserfreier Blausäure. Wehrhane u. Hübner (*Ann. Pharm.* 132, 283).

14. Beim Vermischen von *Chloroform* mit 3 At. Natrium-Mylalkohol wird eine bei 260 bis 270° unter Zersetzung siedende Amylverbindung erhalten, nach der Gleichung: $C^2HCl^3 + 3C^{10}H^{11}NaO^2 = C^2H,3C^{10}H^{11}O^2 + 3NaCl$ gebildet. Williamson (*Ann. Pharm.* 92, 348). S. auch Hardy (*Suppl.* 36). — 15. Beim Erhitzen von Mylalkohol mit *Essigvinester* (a), *Iodvinafer* (b), *Oxalvinester* (c) entstehen, indem ein Theil dieser Verbindungen sich mit dem Mylalkohol nach doppelter Affinität umsetzt: a. Essigmylester und Weingeist; b. Iodmylafer, Weingeist und Aethylamyläther; c. Weingeist, Oxalmylester und Oxalvinmylester, $C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,C^4O^6$. Friedel u. Crafts (*Par. Soc. Bull.* 5, 597; *Ann. Pharm.* 130, 198; 131, 55).

Mylalkohol löst sich bei 16°5 in 39 Th. *Wasser* zur Flüssigkeit von 0,998 spec. Gew., auch nehmen 11,625 Th. Mylalkohol 1 Th. Wasser auf, welche Lösung 0,835 spec. Gew. zeigt. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 11, 567; *Lieb. Kopp* 1862, 408).

Bildet mit *Chlorcalcium* eine krystallische, durch Wasser zerlegbare Verbindung. Iohnson (*J. pr. Chem.* 62, 264; *Lieb. Kopp* 1854, 576).

Löst Thallium bei Mittelwärme langsam zu *Talliummylalkoholat*, $C^{10}H^{11}TlO^2$. Dieses wird leichter durch Destilliren von gleichen Atomen Thalliumvinalkoholat, $C^4H^5TlO^2$, und Mylalkohol bei 140° nicht übersteigender Temperatur erhalten. — Oel von 2,465 spec. Gew. bei 0°, welches bei — 20° nicht erstarrt, beim Destilliren zerfällt, dabei Wasserstoff, Mylalkohol, baldriansaures Salz und Thallium

bildet. — Brennt mit grüner Flamme und lässt Thalliumoxydul und Metall. — Wird durch Wasser unter Ausscheidung von Thalliumoxydulhydrat und Bildung von Mylalkohol zerlegt. — Wird durch Säuren zersetzt, durch Kohlensäure unter Bildung fester Producte, so auch durch Schwefelkohlenstoff. — Löst sich in Mylalkohol und in wasserfreiem Vinäther, wasserhaltiger Aether bildet eine gelbliche Lösung, aus der sich allmählich Krystalle von Thalliumoxydulhydrat scheiden. Ueberschüssiger Holzgeist fällt aus Thalliummylalkoholat festes Thalliumformalkoholat. Lamy (*Compt. rend.* 59, 780; 60, 741; *J. pr. Chem.* 98, 35).

Mylalkohol löst sich in *Essigsäure*, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, nach jedem Verhältniss und ist dadurch trennbar von neutralen Mylestern, welche sich in dieser Essigsäure nicht lösen. Berthelot u. St. Gilles (*Instit.* 1862, 110; *Lieb. Kopp* 1862, 409). — Löst 3 $^1/_2$ Maass *Acetylen* bei 18°. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (4) 9, 425).

* Amylenhydrat oder Pseudomylalkohol (V, 549).

$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10},H^2O^2$.

Wurtz. *Compt. rend.* 55, 370; *Ann. Pharm.* 125, 114; *Lieb. Kopp* 1862, 448. — *Compt. rend.* 56, 715; *Ann. Pharm.* 127, 236; *Lieb. Kopp* 1863, 512. — *Compt. rend.* 58, 971; *Ann. Pharm.* 132, 132; *Lieb. Kopp* 1864, 503. Ausführl. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 137.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Hydriod- oder Hydrobrom-Amylen mit feuchtem Silberoxyd. — 2. Beim Erhitzen von Amylenäther auf 200°. In beiden Fällen neben Amylen. Wurtz.

Man tropft zu frisch gefälltem feuchten Silberoxyd, welches sich in einem mit Eis erkälteten Glase befindet, nicht völlig die äquivalente Menge Hydriod-Amylen, destillirt nach einigem Stehen, entwässert das auf dem übergegangenen Wasser schwimmende jodfreie Oel und rectificirt, wobei anfangs viel Amylen, zwischen 95 und 120° Amylenhydrat übergeht. Die gegen 160° siedenden Antheile halten Amylenäther. Wurtz. Kolbe.

Eigenschaften. Leicht bewegliches farbloses Oel, welches gewürzhaft, verschieden vom Mylalkohol riecht. Spec. Gew. bei 0° = 0,826; Siedpunkt = 105° bei 0,768 Met. Druck, Wurtz, 108°. Kolbe.

			Wurtz.
10 C	60	68,18	68,17
12 H	12	13,64	13,76
2 O	16	18,18	18,07
$C^{10}H^{12}O^2$	88	100,00	100,00

Ein secundärer Alkohol (*Suppl.* 575), nach Kolbe's Bezeichnung und Ansicht (*Ann. Pharm.* 132, 102) auf Grund seiner Oxydationsproducte und seines Siedpunktes für Propylmethylcarbinol, C^2,C^2H^3,C^6H^7,H,O^2H, zu halten, nach Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 10, 117) Methylisopropylcarbinol.

Zersetzungen. 1. Zerfällt bei mehrstündigem *Erhitzen* auf 200° in Amylen und Wasser. — 2. Amylenhydrat erhitzt sich beim Vermischen mit *2-fach-chromsaurem Kali* und nicht überschüssiger Schwefelsäure, entwickelt beim Kochen Kohlensäure und lässt in Wasser gelöste Essigsäure (vielleicht mit Propionsäure) und ein aufschwimmendes Oel übergehen. Indem man das Oel mit 2-fach-schwefligsaurem Natron schüttelt, bleiben Amylen, unzersetztes Amylenhydrat und Butylenhydrat ungelöst, welches letztere vielleicht schon im angewandten Amylenhydrat enthalten und durch oxydirende Einwirkung des Silberoxyds bei Zersetzung von Hydriod-Amylen erzeugt war. Es lösen sich im 2-fach-schwefligsauren Natron Acetone von den Formeln $C^6H^6O^2$, $C^8H^8O^2$ und $C^{10}H^{10}O^2$. (? Methylisopropylaceton, *Suppl.* 601). Kolbe (*Ann. Pharm.* 132, 102; *Lieb. Kopp* 1864, 503) erhielt bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Essigsäure und Kohlensäure, aber keine Säure von höherem Atomgewicht, ferner ein Oel, welches verschieden vom Amylenhydrat roch, sich nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Alkali zu Krystallen vereinigte und 68,8 Proc. C, 12,7 H, 18,5 O hielt, etwa einem Gemenge von Amylenhydrat und einem mit Mylaldid isomeren Aceton $C^{10}H^{10}O^2$ entsprechend. — 3. Conc. wässriges *übermangansaures Kali* erhitzt und entfärbt sich mit Amylenhydrat, dabei dieselben Producte wie Chromsäure bildend. — 4. Erhitzt sich beim Schütteln mit 2 Maass *Vitriolöl* und scheidet beim Stehen Biamylen mit anderen Polymeren des Amylens ab, es wird keine gepaarte Säure gebildet. — 5. Wird durch *Brom* unter Zischen heftig angegriffen, mischt man 2 At. Brom bei sehr starker Kälte mit 1 At. Amylenhydrat, so wird eine rothe Flüssigkeit erhalten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Wasser und Zweifach-Bromamylen entfärbt, wobei auch Hydrobromdampf auftritt. — 6. Verschluckt *Chlor* zur gelben dicken Flüssigkeit, welche salzsaures Amylen mit chlorreicheren Producten von höherem Siedpunkt hält. — 7. *Hydriodsäure* und *Salzsäuregas* werden auch in der Kälte lebhaft verschluckt und erzeugen Hydriod- und Hydrochlor-Amylen. — 8. *Essigsäure* vereinigt sich bei 100° nur schwierig mit Amylenhydrat, aber setzt Amylen in Freiheit.

Amylenhydrat löst unter Wasserstoffentwicklung nahezu 1 At. *Natrium* und wird, wenn man noch auf 140° erhitzt, zur durchscheinenden farblosen schmelzbaren Masse $= C^{10}H^{11}NaO^2$, welche sich mit Wasser in Natronhydrat und Amylenhydrat, mit Hydriod-Amylen in Amylen, Amylenhydrat und Iodnatrium zerlegt.

* Aethylbimethylcarbinol (V, 549).

$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10},H^2O^2$.

Popoff. *Krit. Zeitschr.* 10, 684; *Ann. Pharm.* 145, 292.

Ein tertiärer Alkohol $= C^2,2C^2H^3,C^4H^5,O^2H$.

Wird durch Einwirken von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl und Zerlegen des Products mit Wasser, also in entsprechender Weise wie Pseudobutylalkohol (*Suppl.* 781) erhalten. Zerlegt man hierbei die Mischung von 1 At. Chlorpropionyl mit 4 At. Zinkmethyl sogleich mit Wasser, so entsteht Methyläthylaceton (*Suppl.* 277 und 581), C^2O^2,C^2H^3,C^4H^5, dagegen gesteht dieselbe Mischung bei längerem Stehen in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche nunmehr mit Wasser das Carbinol erzeugen. Man schüttelt dasselbe zur Entfernung beigemengten Methyläthylacetons mit 2-fach-schwefligsaurem Natron, trocknet über geschmolzener Pottasche, endlich über wasserfreiem Baryt und rectificirt.

Flüssigkeit von 98°5 bis 102° Siedpunkt, welche bei — 17° dickflüssig wird, ohne zu gestehen. Bildet bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure als einziges Oxydationsproduct (offenbar neben Kohlensäure) Essigsäure.

			Popoff.
10 C	60	68,18	67,72
12 H	12	13,64	13,79
2 O	16	18,18	18,49
$C^{10}H^{12}O^2$	88	100,00	100,00

Mylaldid oder Valeral (V, 550).

$C^{10}H^{10}O^2 = C^{10}H^{10},O^2$.

Beissenhirtz. *Ann. Pharm.* 90, 109; *Lieb. Kopp* 1854, 496.
Limpricht. *Ann. Pharm.* 90, 111; 93, 241, 94, 244; 97, 370.
Parkinson. *Ann. Pharm.* 90, 114; *Lieb. Kopp* 1854, 442.
Schwanert. *Ann. Pharm.* 102, 227; *Lieb. Kopp* 1857, 538.
Ebersbach. *Ann. Pharm.* 106, 262; *Lieb. Kopp* 1858, 296.
Guthrie u. Kolbe. *Ann. Pharm.* 109, 296; *Lieb. Kopp* 1859, 364.
H. Strecker. *Ann. Pharm.* 130, 217; *Lieb. Kopp* 1864, 417.

Bildung. Das aus Mylalkohol erhaltene Mylaldid und das aus baldriansaurem Kalk erhaltene Valeral (nach V, 550, 2 und 3) verhalten sich gleich bis auf den beim Valeral höher liegenden aber nicht constanten Siedpunkt. Ebersbach.

1. Das bei der trocknen Destillation von baldriansaurem mit ameisensaurem Kalk übergehende Product von etwa 100° Siedpunkt hält mit 2-fach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen verbindbares Valeral. Limpricht. — 2. Der beim Zusammenbringen von Leucin mit warmer wasserfreier Schwefelsäure entstehende braune Syrup entwickelt beim Erhitzen auf 100° Kohlensäure und schweflige Säure und scheidet dann mit Wasser Mylaldid von 97° Siedpunkt ab, mit 2-fach-schwefligsaurem Natron verbindbar. Schwanert. Auch in Berührung mit warmem wässrigen Alloxan wird Leucin unter Sauerstoffaufnahme aus dem Alloxan zu Kohlensäure, Ammoniak und Mylaldid zerlegt. Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 363). $C^{12}NH^{13}O^4 + 2SO^3 = C^{10}H^{10}O^2 + 2SO^2 + 2CO^2 + NH^3$. — 3. Bei Oxydation von Ricinusöl (VII, 1560) mit Chromsäure wird ausser Oenanthylsäure ein neutrales flüchtiges

Oel, $C^{10}H^{10}O^2$, erhalten, welches aus ammoniakalischem Silbersalpeter beim Erwärmen Metall scheidet und beim Eindampfen mit weingeistigem Kali eine Säure erzeugt, deren Silbersalz 50,4 Proc. Silber hält (Rechn. für baldrians. Silber = 51,67 Proc. Ag). Dasselbe Oel wird auch aus Mohnöl erhalten. Arzbächer (*Ann. Pharm.* 73, 202).

4. Bei der Destillation von Lupulin (dem beim Reiben von Hopfenzapfen ausfallenden gelben Pulver) mit Wasser gehen Baldriansäure und ein flüchtiges Oel = $C^{22}H^{18}O^2$ über, welches letztere mit Salpetersäure Harz und Baldriansäure, beim Auftropfen auf schmelzendes Kali Kohlensäure, den Kohlenwasserstoff $C^{10}H^8$ (oder $C^{20}H^{16}$) und baldriansaures Kali bildet. Durch Destillation des mit Wasser erschöpften Lupulins mit trocknem Kalk wird Valeraldehyd von etwa 90° Siedpunkt, 0,8009 spec. Gew. bei 20° erhalten, welches mit Kali verharzt und Silbersalze reducirt. Personne (*Compt. rend.* 38, 309; *Pharm. Centr.* 1854, 228). S. auch VII, 281.

Darstellung. 1. *Aus Fuselöl.* Man erhitzt die mit 650 Gr. Vitriolöl vermischte Lösung von 500 Gr. 2-fach-chromsaurem Kali in 10 Pfd. Wasser auf 90°, tropft gegen 400 Gr. Fuselöl ein, destillirt, schüttelt das Destillat mit verdünnter Natronlauge, um Baldriansäure zu binden, und versetzt das aufschwimmende Gemenge von Mylaldid, Baldrianmylester und Fuselöl mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron, wodurch es zum Krystallbrei gesteht. Derselbe wird gepresst, getrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, wobei das Mylaldid übergeht. Guthrie u. Kolbe. Aehnlich verfährt Parkinson, welcher aber die 2-fach-schwefligsaure Verbindung mit kohlensaurem Natron zerlegt. — 2. *Aus baldriansaurem Kalk.* Man unterwirft baldriansauren Kalk, gemengt mit $^1/_6$ Kalkhydrat der trocknen Destillation, wodurch ein schwach gelbes Oel erhalten wird, wäscht dasselbe mit Wasser und Alkali, entwässert und destillirt. Der zwischen 90 und 120° übergehende Antheil mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron geschüttelt, liefert bei 24-stündigem Stehen Krystallblätter der Doppelverbindung, welche man presst und aus denen man das Valeral durch Destilliren mit kohlensaurem Natron scheidet. Ebersbach.

Eigenschaften. Siedpunkt des Mylaldids: 96 bis 97° Parkinson, 97° Limpricht, Schwanert, 92°8 bei 0,7401 M. Druck. Kopp. Spec. Gew. = 0,8224 bei 0°, 0,8057 bei 17°4. Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 34). — Siedpunkt des Valerals: 100 bis 110° Ebersbach, 108 bis 110° Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 2, 441).

			Ebersbach.	Wurtz.	Schwanert.	Arzbächer, a.	Arzbächer, b.
10 C	60	69,77	69,75	69,43	69,2	69,25	68,54
10 H	10	11,63	11,75	11,92	11,6	12,05	11,78
2 O	16	18,60	18,50	17,65	19,2	18,70	19,68
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

Aus baldrians. Kalk, Ebersbach, aus baldrians. mit ameisens. Salz, Wurtz, aus Leucin, Schwanert, a aus Ricinusöl, b aus Mohnöl dargestellt. Arzbächer.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* über den Siedpunkt entsteht nach Parkinson eine isomere, bei 150 bis 200° siedende Verbindung, Limpricht fand auf 200° erhitztes Mylaldid unverändert in Bezug auf Siedpunkt und Verbindbarkeit mit 2-fach-schwefligsaurem Natron. — 2. Wird durch *Natriumamalgam* bei Gegenwart von Wasser zu Mylalkohol reducirt. Friedel (*Compt. rend.* 55, 53; *Ann. Pharm.* 124, 326). So verhält sich auch Valeral. Wurtz. — 3. Mylaldid verschluckt *Chlorgas* und erhitzt sich, dabei Bichlormylaldid, welches sich mit 2-fach-schwefligsaurem Natron vereinigt, aber keine durch Wasser nach Art des Chloracetyls zerlegbare Verbindung erzeugend. Im Sonnenlichte wird mehr Chlor absorbirt und eine nicht mit zweifach-schwefligsauremNatron verbindbare, gleichfalls nicht durch Wasser zerlegbare Verbindung erzeugt. Kündig (*Ann. Pharm.* 114, 1). — 4. *Fünffach-Chlorphosphor* bildet eine mit Zweifach-Chloramylen isomere Verbindung, $C^{10}H^{10}Cl^2$. Ebersbach. S. bei Zweifach-Chloramylen.

5. *Natrium,* welches man in kleinen Stücken in Mylaldid einträgt, löst sich unter Entweichen von Wasserstoff, Freiwerden von Wärme und verändert den Geruch des Mylaldids völlig. Durch fortgesetzten Zusatz von Natrium, bis $^1/_9$ vom Gewichte des Mylaldids verbraucht ist, zuletzt bei 145°, wird eine gelbe amorphe weiche Masse erhalten, welche durch Wasser ohne Rückbildung von Mylaldid zersetzt wird. Die Lösung in wenig Wasser scheidet beim Verdünnen ein *Oel* aus, während baldriansaures Natron und wenig eines neutralen bei 200 bis 220° siedenden Körpers gelöst bleiben; beide werden durch Salzsäure aus der Lösung geschieden. — Das *Oel* hält 1. Mylalkohol; 2. eine neutrale Verbindung $C^{20}H^{22}O^2$ von alkoholartigen Eigenschaften und 203°2 corr. Siedpunkt; 3. eine gelbe dickflüssige neutrale Verbindung $C^{20}H^{18}O^2$, welche bei 250° und höherer Temperatur übergeht. Borodin (*Krit. Zeitschr.* 7, 353).

Die Lösung von *Natrium* in Mylaldid wird durch *Iodvinafer* bei 120° unter Bildung von Iodnatrium zersetzt. Wäscht man das Product mit Wasser und entfernt den überschüssigen Iodvinafer durch gebrochene Destillation, so geht bei etwa 200° ein Oel über, welches 76,0 Proc. C, 12,8 H hält, der Formel $C^{18}H^{18}O^2$ (Rechn. 76,0 C, 12,7 H) entsprechend; also wohl nach der Gleichung $C^{10}H^8Na^2O^2 + 2C^4H^5I = C^{10}H^8(2C^4H^5)O^2 + 2NaI$ gebildet. Ebersbach.

Die Lösung von Natrium in Mylaldid bildet in Berührung mit *Chloracetyl* Kochsalz und eine braungelbe Flüssigkeit = $C^{14}H^{12}O^4$, welche nach der Reinigung bei 175 bis 180° siedet. Sie riecht dann angenehm ätherartig, schmeckt gewürzhaft bitter, zeigt 0,8804 spec. Gew. bei 15°5, färbt sich, wenn sie durch Rectificiren farblos geworden, beim Stehen braun und wird aus der Lösung in Weingeist durch Wasser gefällt. Olewinsky (*Krit. Zeitschr.* 4, 360).

			Olewinsky. Mittel.
14 C	84	65,62	66,00
12 H	12	9,38	9,62
4 O	32	25,00	24,38
$C^{14}H^{12}O^4$	128	100,00	100,00

Also wohl Acetylvaleral, $C^{10}H^9(C^4H^3O^2)O^2$. Olewinsky.

6. Lässt man Mylaldid mit gebranntem *Kalk* zum Brei vermischt stehen oder erhitzt man das Gemenge einige Zeit auf 100°, so werden Mylalkohol und baldriansaurer Kalk gebildet, daneben entstehen schwerflüchtige Producte der Formeln $C^{14}H^{14}O^2$, $C^{12}H^{12}O^2$ und andere. — *a.* Der durch gebrochene Destillation ausgesonderte Antheil von 161 bis 164° Siedpunkt zeigt 0,835 spec. Gew. bei 14°, hält im Mittel 73,5 Proc. C, 12,3 H, ist nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Alkali verbindbar und zersetzt sich mit Fünffachchlorphosphor zur Verbindung $C^{14}H^{14}Cl^2$ von 180 bis 200° Siedpunkt, welche nach Fittig *Zweifach-Chlor-Oenanthylen* ist. — *b.* Der zwischen 164 und 184° siedende Antheil von 0,842 spec. Gew. bei 15°, gleichfalls nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Natron verbindbar, hält 72,1 Proc. C, 11,9 H, der Formel $C^{12}H^{12}O^2$ entsprechend. Er wird durch Chlorphosphor langsam angegriffen, in der Wärme unter Bildung von Chlorphosphorsäure und einem gelben Oel von der Formel $C^{12}H^{12}Cl^2$. — *c.* Der über 190° siedende Antheil beträgt wenig und lässt sich nicht in Producte von constantem Siedpunkt zerlegen, das höchst siedende, bei 245 bis 250° aufgefangene Destillat hält 75,8 Proc. C, 11,6 H, entsprechend der Formel $C^{16}H^{14}O^2$. Fittig (*Ann. Pharm.* 114, 66; 117, 68). Diesen letzten Antheil hält Alsberg für Biamylvaleral, $C^{30}H^{22}O^4$.

7. Mylaldid vereinigt sich mit *Cyansäure* unter Austritt von Kohlensäure zu einer der Trigensäure entsprechenden Verbindung. $C^{10}H^{10}O^2 + 3(CyO,HO) = C^{14}N^3H^{13}O^4 + 2CO^2$. Baeyer (*Ann. Pharm.* 114, 164). — 8. Beim Erhitzen mit *Essig-* oder *Benzoeanhydrid* werden Biacetvaleral und Bibenzvaleral, Guthrie u. Kolbe; mit Eisessig oder schwefliger Säure und *Holzgeist* oder anderen Alkoholen werden Bimethylvaleral und entsprechende Verbindungen (*Acetale*) erzeugt. Alsberg. Erhitzt man ein Gemenge von Mylaldid mit *Aethernatron* und Weingeist, so bilden sich Biamylvaleral, baldriansaures Natron und Weingeist, auch durch Zerlegung von Mylaldid Baldriansäure und Mylalkohol. Alsberg (*Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 485). — *Glycerin* bildet bei 170° Valeroglyceral. Harnitzky u. Menschutkin (*Compt. rend.* 60, 569).

9. Wird durch *Zinkäthyl* lebhaft angegriffen unter Entweichen von Gasen, welche von Brom verschluckt werden. Es bleibt ein Rückstand, welcher mit wässriger Schwefelsäure ein zwischen 220 und 290° siedendes Oel (mit 76,5 Proc. C, 12,4 H) abscheidet, vielleicht $C^{20}H^{18}O^2 = 2C^{10}H^{10}O^2 - 2HO$. Rieth u. Beilstein (*Ann. Pharm.* 126, 242).

Mylaldid-Ammoniak (V, 551). — Mylaldid verschluckt Ammoniakgas und wird zum dicken gelben Syrup, in welchem sich beim Stehen Krystalle von der Zusammensetzung des Mylaldidammoniaks bilden, welche sich nicht in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether lösen und an der Luft zerfliessen. Parkinson. Die Krystalle werden schwierig beim Einleiten von Ammoniak in Mylaldid oder Valeral erhalten, aber vermischt man die in 1000 Th. Wasser gelösten Verbindungen mit Ammoniakwasser, so klärt sich die milchige Flüssigkeit nach einigen Stunden durch Anschiessen von Krystallen, deren Ausscheidung noch nach Monaten fortdauert.

Ebersbach. Die Krystalle werden aus reinem Mylaldid beim Schütteln mit conc. Ammoniakwasser rasch gebildet, indem die Mischung nach einigen Minuten gesteht, aber sie erscheinen langsam bei Anwendung rohen Mylaldids; es sind dann farblose helle grosse Rhomboeder, welche ausserhalb der Flüssigkeit rasch undurchsichtig mattweiss werden. Sie schmelzen leicht beim Erwärmen zu einer unteren Wasserschicht und zu einer oberen, welche beim Erkalten zu Nadeln von wasserfreiem Mylaldidammoniak (V, 551) gesteht. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und werden durch Ammoniak wieder gebildet, die salzsaure Lösung lässt beim Verdunsten ein Gemenge von Salmiak und in Wasser und Weingeist leicht löslichen Blättern, welche Salzsäure, Ammoniak und Mylaldid halten. Aus der weingeistigen Lösung der Krystalle scheidet Silbersalpeter weissen pulvrigen Niederschlag. Strecker.

		Krystalle.		Strecker.
10	C	60	26,20	26,2
	N	14	6,11	6,2
27	H	27	11,79	11,8
16	O	128	55,90	55,8
$C^{10}H^{10}O^2,NH^3+14Aq$		229	100,00	100,0

Mylaldid-Ammoniak bildet mit Hydrothion-Ammoniak Valeraldin, Beissenhirtz, beim Kochen mit Blausäure und Salzsäure Leucin. Limpricht (*Ann. Pharm.* 94, 243). Beim Erwärmen mit Blausäure allein wird die Base $C^{36}N^5H^{33}$ gebildet, welche bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in Salmiak und salzsaures Leucin übergeht. Strecker.

Mylaldid sowohl wie Valeral vereinigen sich mit 2-fach-schwefligsauren Alkalien zu Krystallen. Limpricht. Ebersbach.

a. *Mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak.* — Ein Gemisch von Mylaldid mit 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak und Wasser der Destillation unterworfen, lässt aus dem Destillat beim Stehen die Verbindung auskrystallisiren. — Glänzende Blättchen, 38,3 Proc. SO^2 haltend, also $C^{10}H^{10}O^2,2SO^2,NH^3$ (Rechn. = 38,3 SO^2). Ebersbach.

b. *Mit zweifach-schwefligsaurem Natron.* — Perlglänzende Blättchen, welche neben Vitriolöl verwittern. Zerfällt unter Ausgabe von Mylaldid beim Erhitzen mit Wasser, wässrigem kohlensauren Natron (oder verdünnter Schwefelsäure); trocknes kohlensaures Natron bildet nach Parkinson, nicht nach Limpricht, statt des Mylaldids eine isomere Verbindung von höher liegendem Siedpunkt. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether. Parkinson.

			Parkinson. Aus Mylaldid.	Ebersbach. Aus Valeral.
NaO	31	15,57	15,46	
$2SO^2$	64	32,16	31,96	32,20
$C^{10}H^{10}O^2$	86	43,23		
2HO	18	9,04		
$C^{10}H^{10}O^2,NaO,2SO^2+2Aq$	199	100,00		

* Amylenoxyd (V, 551).

$C^{10}H^{10}O^2 = C^{10}H^{10},O^2$.

A. Bauer. *Par. Soc. Bull.* 9. März 1860, 148; *Krit. Zeitschr.* 3, 250; *Ann. Pharm.* 115, 91; *Lieb. Kopp* 1860, 450. — *Wien. Acad. Ber.* 43 (2), 706; *Krit. Zeitschr.* 4, 600.

Bildet sich beim Zerlegen von Amylenchlorhydrin mit Kalilauge und wird durch gebrochene Destillation isolirt. Bauer. — Das aus Amylen, Iod und Quecksilberoxyd entstehende Amylenjodhydrin bildet mit essigsaurem Silberoxyd Iodsilber, Essigsäure und Amylenoxyd. Lippmann (*Compt. rend.* 63, 968).

Aetherartige Flüssigkeit von 95°. Siedpunkt, 0,8244 spec. Gew. bei 0°, 2,982 Dampfdichte bei 167° (Rechn. = 2,805). Riecht angenehm ätherartig und schmeckt herbe.

			Bauer. Mittel.
10 C	60	69,76	69,25
10 H	10	11,62	11,77
2 O	16	18,62	18,98
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00

Isomer mit Propion (*Suppl.* 598) und den daselbst angef. Acetonen.

Löst sich nicht in *Wasser* und vereinigt sich bei 100 bis 170° nicht damit. — Die Zersetzung mit Amylglycol s. bei diesem. — Löst sich in *Säuren*, bei starkem Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird eine Verbindung erhalten. — Löst sich in *Aether* und *Weingeist*.

* Amylglycol (V, 551).

$C^{10}H^{12}O^4 = C^{10}H^{10},H^2O^4$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 458; vorl. Anz. *Compt. rend.* 46, 244; *Ann. Pharm.* 106, 24; *Lieb. Kopp* 1858, 424.

Bauer. *Par. Soc. Bull.* 9. März 1860, 148; *Krit. Zeitschr.* 3, 250; *Lieb. Kopp* 1860, 450. — *Wien. Acad. Ber.* 43 (2), 706; *Krit. Zeitschr.* 4, 600.

Amylenalkohol. Amylenoxydhydrat. — Bildung. 1. Aus Essigamylglycolester durch Zerlegen mit Kalihydrat. Wurtz. — 2. Aus Amylenchlorhydrin durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd. Carius (*Ann. Pharm.* 129, 167).

Darstellung. Man entfernt aus den beim Eintropfen von Brom in erkältetes Amylen entstehenden Producten den unter 160° siedenden Antheil, ermittelt den Bromgehalt des (hauptsächlich aus Zweifach-Bromamylen bestehenden) Restes, vermischt ihn in der Kältemischung mit der richtigen Menge essigsauren Silberoxyds und mit Eisessig und erhitzt, nachdem die freiwillig eintretende Reaction vorüber, bis zur vollständigen Zersetzung auf 100°, wozu bei 400 Gr. etwa 6 Tage nöthig sind. Man zieht mit Aether aus, destillirt, befreit die über 140° übergehenden Essigamylglycolester von freier Essigsäure und zerlegt sie durch Erhitzen mit frisch geglühtem Kalihydratpulver, von dem man zunächst die Hälfte und, nachdem damit destillirt worden, die an-

dere Hälfte der nöthigen Menge zusetzt. Die entstandenen Producte sind durch gebrochene Destillation zu scheiden, es sind ausser Amylglycol Monobromamylen und eine gegen 125° siedende Verbindung, $C^{10}H^{9},C^{4}H^{3}O^{2},O^{2}$, Bauer's *Acetate d'angelyle*. Bauer.

Farbloser Syrup von bitterem Gewürzgeschmack, welcher in der aus fester Kohlensäure und Aether bereiteten Kältemischung zur harten durchscheinenden Masse gesteht. Spec. Gew. = 0,987 bei 0°, Siedpunkt = 177°. Optisch inactiv. Wurtz.

			Wurtz.
10 C	60	57,69	57,77
12 H	12	11,53	11,67
4 O	32	30,78	30,56
$C^{10}H^{12}O^{4}$	104	100,00	100,00

Mit Wasser verdünntes Amylglycol wird in Berührung mit *Platinmohr* und *Luft* meist zu Kohlensäure oxydirt, die kleinen Mengen einer nicht flüchtigen Säure, welche auftreten, scheinen Butylmilchsäure zu sein. Diese Säure wird reichlicher bei der lebhaft erfolgenden Oxydation mit verdünnter *Salpetersäure* erhalten. Wurtz. — Schwärzt sich beim Einleiten von trockner *Salzsäure* bei 100°, wird zähe und zersetzt sich bei der darauf folgenden Destillation fast ganz, so dass nur Spuren Amylchlorhydrin erhalten werden. Auch wässrige Salzsäure bildet bei 100° dunkel gefärbte Producte, aus welchen kein Amylchlorhydrin zu sondern ist, dessen Gegenwart aber aus der Bildung von Amylenoxyd durch Kalilauge hervorgeht. Bauer. Auch *Halbchlorschwefel* bildet Amylchlorhydrin. Carius (*Ann. Pharm.* 129, 167). — Erhitzt man Amylglycol mit *Amylenoxyd* 2 Monate auf 100° oder 6 Wochen auf 150°, so bilden sich Wasser, eine Oelschicht und wenig den Wandungen anhängende feste Gallerte, der Hauptmenge nach ist das Amylglycol in Amylenoxyd übergegangen, neben dem auch kleine Mengen einer hochsiedenden Flüssigkeit, vielleicht *Biamylenglycol* gebildet werden. Bauer. Vergl. die Zers. des Glycols (*Suppl.* 280).

Amylglycol mischt sich mit *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*. Wurtz.

Baldriansäure (V, 551) oder Isopropacetsäure.

$$C^{10}H^{10}O^{4} = C^{10}H^{10},O^{4}.$$

Die Säure der Baldrianwurzel sowohl wie die aus Mylalkohol fand Erdmann (*J. pr. Chem.* 55, 192; *Lieb. Kopp* 1852, 498), letztere Säure fand auch Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 275) optisch inactir. Aber Frankland u. Duppa erkannten, dass die aus linksdrehendem Mylalkohol erzeugte Baldriansäure Rechtsdrehungsvermögen besitzt, und stellten als Isopropacetsäure eine mit Baldriansäure isomere optisch inactive Säure dar. Nachdem diese Beobachtungen (auch die von Chapman u. Thorp über das verschiedene Verhalten käuflicher Baldriansäure gegen Chromsäure, *Suppl.* 1055) gemacht waren, zeigte dann Pedler (*Chem. Soc.* (2) 6, 74), dass activer Mylalkohol bei der Oxydation eine rechtsdrehende Säure, inactiver Mylalkohol eine optisch inactive, mit Isopropacetsäure übereinstimmende Säure liefert.

Bei den meisten vor dieser Erfahrung gemachten Beobachtungen bleibt demnach zweifelhaft, ob sie sich auf Baldriansäure, auf Isopropacetsäure oder auf beide Säuren beziehen; auch bleibt zu entscheiden, welcher der beiden Säuren der Name Baldriansäure bewahrt bleiben soll. Da der Siedpunkt und das Verhalten gegen Chromsäure die Einerleiheit der älteren Baldriansäure mit Isopropacetsäure wahrscheinlich machen, so habe ich diese beiden Säuren vereinigt, die Säure aus activem Mylalkohol als Rechtsbaldriansäure unterschieden. Kr.

Vorkommen. In den Früchten von *Gingko biloba* neben anderen Säuren. Béchamp (*Compt. rend.* 58, 135; *Ann. Pharm.* 130, 364). Das mit den Blüthen von *Anthemis nobilis* (V, 552, 4) übergehende Wasser hält Baldriansäure. Wunder (*J. pr. Chem.* 64, 499). Im Lupulin, geht beim Destilliren mit Wasser mit dem Hopfenöl (VII, 281) über. Personne (*Compt. rend.* 38, 309; *Lieb. Kopp* 1854, 654).

Die Säure des Delphinöls (V, 552) ist von der Baldriansäure nicht verschieden, insbesondere zeigt ihr Vinester den Geruch, Siedpunkt und das spec. Gew. des Baldrianvinesters. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 253). — Im Fussschweiss fand Brendecke (*N. Br. Arch.* 70, 34; *Lieb. Kopp* 1852, 705) Baldriansäure.

Bildung. a. *Der Isopropacetsäure.* Durch Zerlegen von Isopropacetvinester mit weingeistigem Kali, Abdampfen und Destillieren des rückbleibenden Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure. — Diese Säure ist ein farbloses Oel, dessen Geruch dem der Baldriansäure gleicht. Auch ihr spec. Gew. = 0,95357 bei 0^0, ihr Siedpunkt = 175^0, das spec. Gew. und der Siedpunkt ihres Vinesters, die Löslichkeit ihres Silbersalzes in Wasser fallen ganz oder nahezu mit den entsprechenden Eigenschaften der Baldriansäure zusammen. Frankland u. Duppa (*Chem. Soc.* (2) 5, 108; *Ann. Pharm.* 145, 78).

b. *Der Baldriansäure.* Durch Oxydation von inactivem Mylalkohol mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Es entsteht beim Eintropfen des inactiven Mylalkohols in die heisse Oxydationsmischung (welche durch Auflösen von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali in warmem Wasser und Zusatz von 3 Th. Vitriolöl bereitet ist) kein Aufbrausen, die erzeugte Säure riecht wie gewöhnliche Baldriansäure, siedet bei 175^0, ist optisch inactiv und wird durch zweifach-chromsaures Kali mit Schwefelsäure bei 100^0 im zugeschmolzenen Rohr kaum verändert. Pedler (*Chem. Soc.* (2) 6, 74).

Aus Iodbutylafer mit Hülfe von Cyankalium dargestelltes Cyanbutyl liefert mit Kalihydrat baldriansaures Salz. Erlenmeyer (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 337). — Beim Zerlegen von Mylaldid mit Natrium oder Kalk. S. bei Mylaldid. — Beim Destilliren von Leucin mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, Liebig (V, 823); bei der Fäulniss des Leucins. Bopp (V, 823). — Bei der Zersetzung von Athamantin (VI, 86) mit Kalihydrat. Schnedermann u. Winckler. — Bei Oxydation von Asafötidaöl mit Natronkalk. Hlasiwetz. S. VII, 1808. — Bei der trocknen Destillation von Torf werden kleine Mengen Baldriansäure erhalten. Vohl (*Ann. Pharm.* 109, 192). — Die Bildung von Baldriansäure bei Fäulniss von Fibrin oder Caseïn bestätig

Brendecke (*N. Br. Arch.* 70, 26), die bei Fäulniss von Weizenmehl mit Wasser Sullivan (*Lieb. Kopp* 1858, 230). Ueber Baldriansäure aus dem Oel der Baldrianwurzel (V, 554) s. VII. 290, auch Thirault (*N. J. Pharm.* 19, 28; *Lieb. Kopp* 1851, 439).

Darstellung. Nach Trautwein's Vorschrift (V, 556), in Gewichtsmengen: aus 51 Th. 2-fach-chromsaurem Kali, 39 Th. Vitriolöl, 10 Th. Fuselöl, 39 Wasser werden 59 Proc. des Fuselöls an Baldriansäure erhalten, weniger bekommt man mit der theoretisch nöthigen Menge des oxydirenden Gemisches. Lawross u. Jazukowitsch (*Krit. Zeitschr.* 7, 83).

Spec. Gew.	Siedpunkt.	Beobachter.
0,9555 bei 0°		
0,9378 bei 19°8	175,8 bei 0,7465	Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 36).
	175°	Favre u. Silbermann (*Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 90).
0,935 bei 15°	174°5	Delffs (*Lieb. Kopp* 1854, 26).
0,9558 bei 15°	—	Mendelejef (*Lieb. Kopp* 1860, 7).
0,9403 bei 15°	175°	Personne (aus Lupulin).

Isomer mit 3 anderen Säuren der Essigsäurereihe, deren eine (etwa Aethomethacetsäure?) die Rechtsbaldriansäure ist. Die folgenden Formeln zeigen die Beziehungen dieser Säuren zu einander.

$C^2H^2 \begin{cases} C^2H^2, C^2H^2, C^2H^3 \\ C^2O^2, O^2H \end{cases}$ Normale Homologe der Essigsäure.

$C^2H^2 \begin{cases} C^2H, 2C^2H^3, \\ C^2O^2, O^2H \end{cases}$ Isopropacetsäure.

$C^2H \begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^2, C^2H^3 \\ C^2O^2, O^2H \end{cases}$ Aethomethacetsäure.

$C^2 \begin{cases} 3C^2H^3 \\ C^2O^2, O^2H \end{cases}$ Trimethacetsäure.

Zersetzungen. 1. Leitet man den Dampf der Baldriansäure durch ein glühendes Rohr, so entstehen neben flüssigen Producten Gase, welche Kohlenoxyd, Kohlensäure, Propylen, wenig Aethylen und vielleicht auch Butylen halten. Hofmann (*Ann. Pharm.* 77, 161). — 2. Die Säure bleibt unverändert bei 12-stündigem Erhitzen mit Lösungen, die 5 Proc. *2-fach-chromsaures Kali* und genügende *Schwefelsäure* halten, 8-procentige Lösung entwickelt bei 100° etwas Gas, bei 130° tritt rasch Zersetzung ein. Eine käufliche Baldriansäure lieferte rasch Buttersäure und Kohlensäure. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 166). — 3. *Uebermangansaures Kali*, welches man mit wässrigem baldriansauren Kali erwärmt, erzeugt Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und wenig Angeliksäure. Neubauer (*Ann. Pharm.* 106, 62). Phipson (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 141; *Chem. Centr.* 1862, 877) erhielt Bernsteinsäure und Essigsäure. — 4. Baldriansäure bleibt selbst bei 18 Tage fortgesetztem Kochen mit *Salpetersäurehydrat* meist unverändert, ein Theil geht in Nitrobaldriansäure über, bei Baldriansäure aus Mylalkohol wird auch ein neutrales stickstoffhaltiges Oel von Camphergeruch, bei Baldriansäure

aus der Wurzel werden statt dessen eine zerfliessliche Säure und neutrale stickstoffhaltige Krystalle gebildet. Dessaignes (*Compt. rend.* 33, 164; *Ann. Pharm.* 99, 374).

5. Durch *Schwefelphosphor* wird *Schwefelbaldriansäure* als stinkendes Oel erhalten. Ulrich (*Ann. Pharm.* 109, 281). — 6. Beim Destilliren von *Iodphosphor* mit baldriansaurem Kali wird *Iodvaleryl*, $C^{10}H^9O^2I$, als schweres Oel von 168° Siedpunkt gebildet, welches sich mit Wasser zersetzt. Cahours (*Ann. Pharm.* 104, 111).

7. Beim Erhitzen von Baldriansäure mit *Brom*, Clark u. Fittig, beim Einwirken von Brom auf baldriansaures Silberoxyd, Borodin, wird Monobrombaldriansäure gebildet. — 8. Wässrige *unterchlorige Säure* bildet mit baldriansaurem Natron Monochlorbaldriansäure, so nicht frei von Baldriansäure zu erhalten. Schlebusch (*Ann. Pharm.* 141, 322). — 9. Baldriansäure bildet mit *Dreifachchlorphosphor* Chlorvaleryl, mit *Dreifachbromphosphor* bei etwa 143° siedendes *Bromvaleryl*, Béchamp (*Compt. rend.* 42, 224); *Cyanphosphor* bildet beim Erwärmen neben etwas Blausäure und phosphoriger Säure eine Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Alkalien in Blausäure und Baldriansäure zerfällt, also wohl Cyanvaleryl. Wehrhane u. Hübner (*Ann. Pharm.* 132, 284).

10. Beim Destilliren von baldriansaurem Kali mit *arseniger Säure* wird ein schweres gelbes, widrig nach Knoblauch riechendes Oel erhalten, welches an der Luft raucht ohne sich zu entzünden, bei langsamem Luftzutritt zu sauren Krystallen wird, sich in Wasser löst, aus Quecksilberoxyd Metall, aus Chlorquecksilber unter Verschwinden des Knoblauchgeruchs dicken weissen Niederschlag scheidet; also wohl das Kakodyl der Baldriansäure. Gibbs (*Ann. Pharm.* 86, 222).

11. Bildet beim Erhitzen mit *Glycerin* bei 200° Monovalerin, bei 275° Bivalerin, beim Einleiten von Salzsäure in ein auf 100° erwärmtes Gemenge von Glycerin mit Baldriansäure wird ausserdem eine chlorhaltige Verbindung, anscheinend Valerobichlorhydrin gebildet. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 216).

Baldriansaures Eisenoxyd. — Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird bei mehrtägigem Stehen mit wässriger Baldriansäure ohne sich erheblich zu lösen zur lockeren körnigen Masse, welche an Weingeist einen Theil mit dunkelrothbrauner Farbe abgiebt, während der Rest noch baldriansäurehaltig zurückbleibt. Die weingeistige Lösung gerinnt beim Einengen wie Talg durch Ausscheidung von Körnern, welche lufttrocken 21,5 Proc., bei 50° getrocknet 30 Proc. Eisenoxyd halten, aber sich dann nicht mehr völlig in Weingeist lösen. Ludwig (*N. Br. Arch.* 107, 1).

Baldriansaures Thalliumoxydul bildet Warzen oder Nadeln, dem essigsauren Salz ähnlich. Kuhlmann.

Baldriansaures Kupferoxyd (V, 565) bildet 2- und 1-gliedrige Krystalle, nicht isomorph mit den Kupferoxydsalzen der homologen Säuren. v. Alth (*Ann. Pharm.* 91, 176). S. auch Schabus (*Lieb. Kopp* 1854, 442).

			v. Alth.
CuO	39,7	28,02	28,03
$C^{10}H^9O^3$	93	65,63	
HO	9	6,35	5,94
$C^{10}H^9CuO^4 + Aq$	141,7	100,00	

Baldriansaures Silberoxyd (V, 566). — Das aus wässriger Isopropacetsäure durch Kochen mit kohlensaurem Silberoxyd und Verdunsten im Vacuum erhaltene Silbersalz bildet schöne perlglänzende ziemlich lichtbeständige Schuppen, welche nach Baldriansäure riechen. Löst sich in 534,7 Th. Wasser von 10°. Frankland u. Duppa.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
10 C	60	28,70	28,58
9 H	9	4,31	4,40
Ag	108	51,67	51,82
4 O	32	15,32	15,20
$C^{10}H^9AgO^4$	209	100,00	100,00

Baldriansäure bildet mit Stannsesquimethyloxyd (*Suppl.* 139) und mit Stannäthyloxyd (*Suppl.* 487) krystallisirbare Salze. Cahours.

* Rechtsbaldriansäure (V, 566).

$C^{10}H^{10}O^4 = C^{10}H^{10},O^4$.

Pedler. *Chem. Soc.* (2) 6, 74.

Wird käuflicher Mylalkohol in amylschwefelsauren Baryt verwandelt, so lässt sich nach Pasteur's Erfahrung (*Suppl.* 1041) dieses Salz in einen schwerer löslichen optisch inactiven Antheil und in einen leichter löslichen activen Antheil sondern. Nachdem jeder beider Antheile durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus alkalisch gehaltener Lösung gereinigt ist, kann aus dem schwerer löslichen Salz (durch Umwandlung des Barytsalzes in Natronsalz und Zerlegen des Natronsalzes mit kochender Schwefelsäure) inactiver Mylalkohol von 129° Siedpunkt erhalten werden. Durch gleiche Behandlung des leichter löslichen Barytsalzes erhält man einen linksdrehenden Mylalkohol ($\alpha\delta = 4{,}12^0$) von 128° Siedpunkt, welcher fruchtartiger als der erstere riecht.

Dieser linksdrehende Mylalkohol entwickelt in Berührung mit einer heissen Mischung von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali, zuvor in warmem Wasser gelöst, und 3 Th. Vitriolöl Kohlensäure und bildet Essigsäure. Aber wird er in der Kälte mit dieser Oxydationsmischung hingestellt, so erzeugt er Rechtsbaldriansäure, welche wie Baldriansäure riecht, aber bei 170° siedet und im 50 Centimeter langen Rohr 43° Rechtsdrehung bewirkt. Pedler.

Eine Rechtsbaldriansäure, welche Frankland u. Duppa (*Chem. Soc.* (2) 5, 102; *Ann. Pharm.* 145, 92) aus (nicht nach Pasteur's Weise gereinigtem) Linksmylalkohol erhielten, bildete einen rechtsdrehenden

Vinester von 133°5 Siedpunkt, 0,866 spec. Gew. bei 18°. Ihr Silbersalz bildete perlglänzende Schuppen, in 555 Th. Wasser von 10° löslich.

* Valerolactinsäure (V, 566).

$C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^{10},O^6$.

Clark u. Fittig. *Ann. Pharm.* 139, 206.

Oxybaldriansäure.

Bildung. Beim Einwirken von feuchtem Silberoxyd auf Brombaldriansäure. $C^{10}BrH^9O^4 + AgO + HO = C^{10}H^{10}O^6 + AgBr$. Clark u. Fittig. — Beim Einwirken von Baryt auf Monochlorbaldriansäure. Schlebusch (*Ann. Pharm.* 141, 322).

Darstellung. Man erhitzt Brombaldriansäure mit Wasser und Silberoxyd zum Kochen, filtrirt, leitet Hydrothion ein, filtrirt wieder und engt im Wasserbade ein, wobei sich Baldriansäure nebst etwas Valerolactinsäure verflüchtigen. Der Rückstand liefert beim Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk schwerlöslichen valerolactinsauren Kalk, welchem man durch Waschen mit heissem Weingeist und Umkrystallisiren den baldriansauren Kalk entzieht. Aus der conc. Lösung des Kalksalzes wird durch Zerlegen mit Chlorzink das Zinksalz und aus diesem durch Hydrothion die freie Säure erhalten, deren Lösung man neben Vitriolöl verdunstet.

Eigenschaften. Durchsichtige rectanguläre Tafeln, welche bei 80° schmelzen und langsam erstarren. Luftbeständig. Verdampft bei 100° langsam ohne Zersetzung.

			Clark u. Fittig.
10 C	60	50,85	50,72
10 H	10	8,47	8,49
6 O	48	40,68	40,79
$C^{10}H^{10}O^6$	118	100,00	100,00

Homolog mit Glycolsäure und Milchsäure. — Isomer mit der früher gleichfalls als Valerolactinsäure bezeichneten Aethylomilchsäure (*Suppl.* 613).

Löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Natronsalz. — Warzen und Krusten, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

	Bei 100°.		Clark u. Fittig.
$C^{10}H^9O^6$	117	83,57	
Na	23	16,43	16,20
$C^{10}H^9NaO^6$	140	100,00	

Das *Barytsalz*, $C^{10}H^9BaO^6$, mit 37,26 Proc. Ba (Rechn. = 36,93 Proc. Ba) ist amorph, löslich in Wasser. Schlebusch.

Kalksalz. — Unregelmässige Warzen und Krusten, welche sich auch in kochendem Weingeist nicht lösen. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 150° 8,63 bis 10,0 Proc. Wasser, also 1½ bis 2 At.

	Bei 150°.		Clark u. Fittig.
$C^{10}H^9O^6$	117	85,40	
Ca	20	14,60	14,82
$C^{10}H^9CaO^6$	137	100,00	

Zinkoxydsalz. — Wird aus dem conc. wässrigen Kalksalz durch Chlorzink langsam in der Kälte und rascher beim Erhitzen in voluminösen Krystallmassen gefällt, schwierig in Wasser und nicht löslich in Weingeist.

			Clark u. Fittig.
10 C	60	40,13	39,73
9 H	9	6,02	6,25
6 O	48	32,11	
Zn	32,5	21,74	22,12
$C^{10}H^9ZnO^6$	149,5	100,00	

Kupferoxydsalz. — Aus dem Kalksalz durch essigsaures Kupferoxyd in Krystallen zu fällen. — Kleine hellgrüne durchsichtige Säulen und Tafeln, sehr wenig in Wasser löslich. Verliert erst bei 150° das Wasser und wird dabei dunkler.

	Krystalle.		Clark u. Fittig.
$C^{10}H^9O^6$	117	74,19	
Cu	31,7	20,10	20,03
HO	9	5,71	5,10
$C^{10}H^9CuO^6 + Aq$	157,7	100,00	

Dieselbe Zusammensetzung fand Schlebusch.

Silbersalz. — Aus dem Natronsalz fällt Silbersalpeter voluminösen Niederschlag, aus kochendem Wasser in farblosen Krystallen zu erhalten.

	Krystalle.		Clark u. Fittig.	Schlebusch.
10 C	60	26,67	26,74	26,47
9 H	9	4,00	4,09	3,98
Ag	108	48,00	48,17	47,86
6 O	48	21,33	21,00	21,69
$C^{10}H^9AgO^6$	225	100,00	100,00	100,00

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Aethomethoxalsäure (V, 566).

$C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^{10},O^6$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 135, 36.

Der beim Einwirken von Zink auf ein Gemenge von Iodformafer, Iodvinafer und Oxalvinester und Behandeln des entstandenen Products mit Wasser erzeugte Vinester dieser Säure zerlegt sich mit Barytwasser unter Bildung von Weingeist und äthomethoxalsaurem Baryt, aus welchem Salz man durch Zerlegen mit verdünnter

Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats im Vacuum die Säure gewinnt.

Weisse krystallische Masse, welche bei 63° schmilzt, bei 100° leicht verdampft und in schönen Sternen sublimirt. Reagirt stark sauer. Frankland u. Duppa. — Bildet bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Methylaceton, $C^8H^8O^2$ (*Suppl.* 277). Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 296). — Löst sich leicht in *Wasser* und rotirt dabei. — Das *Barytsalz*, $C^{10}H^9BaO^6$, ist eine seidenglänzende strahlige Masse, sehr leicht in Wasser löslich, das *Silbersalz* bildet in Wasser lösliche glänzende Warzen. — Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Schwefelmylafer (V, 566). $C^{10}H^{10}$,HS. — Bildet beim Einwirken von rauchender Salpetersäure wenig Amylschwefligsäure und hauptsächlich Biamylschwefeloxyd, welche letztere Verbindung durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wieder zu Schwefelmylafer reducirt wird. Saytzeff (*Ann. Pharm.* 139, 355).

Mylemercaptan (V, 567). $C^{10}H^{10}$,H^2S^2. — Spec. Gew. bei 16°9 = 0,8405, oder bei 0° = 0,8548; corr. Siedpunkt = 119°8 bei 0,7507 M. Druck. H. Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 37). — Erhitzt sich heftig in Berührung mit Chlorquecksilber-Amidquecksilber (III, 541, BB) und bildet Amylmercaptum-Quecksilber, $C^{10}H^{11}HgS^2$; tropft man Mylemercaptan in die in Wasser vertheilte Quecksilberverbindung, trocknet das weisse amorphe Product und unterwirft es der trocknen Destillation, so werden schwarzes Schwefelquecksilber, etwas metallisches Quecksilber, eine alkalische Flüssigkeit und ein Sublimat von salzsaurem Amylamin erhalten. R. Wagner (*J. pr. Chem.* 53, 378).

Iodmylafer (V, 569).

$C^{10}H^{11}I = C^{10}H^{10}$,HI.

Bildung. Beim Erhitzen von Mylalkohol mit Iodvinafer tritt partielle Zersetzung ein, bei welcher Iodmylafer und Weingeist gebildet werden; andererseits legen sich Weingeist und Iodmylafer theilweis zu Mylalkohol und Iodvinafer um. Friedel u. Crafts (*Compt. rend.* 57, 877; *Ann. Pharm.* 130, 198).

Darstellung. Die Vorschriften 1 und 2 (V, 569) halten zu viel Mylalkohol, daher Grimm (*J. pr. Chem.* 62, 385) auf 8 Th. Mylalkohol 10 Th. Iod vorschreibt. Man versetzt den Mylalkohol mit 4 bis 5 Proc. Wasser, sättigt ihn mit Iod, erwärmt die abgegossene Lösung auf 50°, entfärbt sie mit Phosphor, giesst sie vom Phosphor ab auf das ungelöst gebliebene Iod zurück, entfärbt wieder mit Phosphor und so fort, bis alles Iod verbraucht ist. Die stark rauchende Flüssigkeit wird nach 24 Stunden destillirt, das Destillat mit Wasser und Iod geschüttelt, so lange die Farbe des Iods noch verschwindet, gewaschen, getrocknet und destillirt. Erst der bei der gebrochenen Destillation bei 149° übergehende Antheil ist reiner Iodmylafer mit 64,1 Proc. Iod, der bei 145° übergehende hält nur 56,38 Proc. Iod. Grimm.

Spec. Gew.	Corrig. Siedpunkt.		Beobachter.
1,5087 bei 15°8; verglichen mit Wasser von 4°.			Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52).
1,4387 bei 22°3			
1,4676 bei 0°	147°2 bis 147°7	bei 0,7402	M. D. Kopp (*Lieb. Kopp* 1853, 37).
1,4936 bei 20°	149°		Grimm.

Zersetzungen. 1. Wird durch ein Gemenge von 5-proc. wässrigem *2-fach-chromsauren Kali* und *Schwefelsäure* nur schwierig zu Baldriansäure oxydirt. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 171). — 2. Bei der sehr langsam erfolgenden Zersetzung durch heisses wässriges *Ammoniak* werden die Hydriodverbindungen des Ammoniaks, Amylamins, Bi- und Triamylamins und Iodtetramylammonium gebildet. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 79, 20). — 3. Feuchtes *Silberoxyd* bewirkt erst im Wasserbade Zersetzung zu Iodsilber, Mylalkohol, etwas Myläther und Amylen. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 223).

4. *Cyansilber*, welches man zu 2 At. mit 1 At. Iodmylafer erhitzt, wirkt beim Siedpunkte des Jodmylafers sehr heftig und entwickelt aus gleichen Maassen Amylen und Blausäure bestehendes Gasgemenge, es bleibt eine beim Erkalten gestehende schwarze Masse, aus Iodsilber und Cyansilber-Amylcyanür bestehend, welche bei weiterem Erhitzen Blausäure, Amylen und Amylcyanür ausgiebt. Hofmann (*Compt. rend.* 65, 335, 389, 448; *Krit. Zeitschr.* 10, 665). — Zerlegt sich nach doppelter Affinität mit *Cyankalium*, *Cyanquecksilber*, bei 100 bis 160° mit *Schwefelcyanmetallen*, Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 47, 740; 48, 331), mit in Aether vertheiltem *essigsauren Silberoxyd*, welche Reaction sich erst gegen 100° vollendet, Wurtz, zu Cyanmylafer (oder Amylcyanür?), Schwefelcyanamyl, Essigmylester, ohne Zweifel in entsprechender Weise mit vielen anderen Salzen. — *Weingeistiges* oder in *Holzgeist* gelöstes Kali erzeugen Aethylamyläther und Methylamyläther. Williamson (*Ann. Pharm.* 77, 41). — Mit *Oxalvinester* mischt sich Iodmylafer unter Temperaturerniedrigung, doch findet auch beim Destilliren keine Umsetzung und keine Bildung von Iodvinafer statt. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 142, 7).

5. *Natrium* bildet beim Erwärmen Amyl, $C^{20}H^{22}$, lässt man Natrium auf ein Gemenge von Iodmylafer mit Iodbutylafer oder anderen Iodafern wirken, so entstehen Butylamyl und entsprechende Kohlenwasserstoffe. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 290). So ist aus Iodmylafer und Iodvinafer Aethylamyl, nicht aber aus Iodmylafer und Iodformafer Methylamyl zu erhalten, da Natrium aus letzterem Gemenge nur Amyl erzeugt. Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 136, 171).

6. *Zink* erzeugt bei 180° Zinkamyl, Frankland; *Zinkäthyl* verändert Iodmylafer auch bei längerem Erhitzen nicht. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 77, 182). Durch Einwirkung von *Zinnnatrium* werden Stannamyle erhalten, Grimm (*J. pr. Chem.* 62, 385), auch

Zinn allein wirkt im Sonnenlichte, Frankland (*Ann. Pharm.* 85, 329), oder bei 220 bis 240°. Cahours u. Riche (*Ann. Pharm.* 88, 318). *Bleinatrium* bildet Bleiamyl, Klippel (*J. pr. Chem.* 81, 299); *Natriumamalgam* bei Gegenwart von Essigvinester Quecksilberamyl, Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 130, 104); *Antimonkalium* ein oder mehrere Stibamyle. S. diese. — Durch Erhitzen von Iodmylafer mit *Kakodyl* (*Suppl.* 127) werden Iodbimethylbiamylarsonium und Iodkakodyl erhalten. Cahours (*Ann. Pharm.* 122, 212).

7. Das aus *Essigvinester* und *Natrium* entstehende Product bildet mit Iodmylafer ein Gemenge esterartiger Verbindungen, aus denen weingeistiges Kali amylessigsaures Salz erzeugt. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 338). — Digerirt man ein Gemenge von Iodmylafer und *Oxalvinester* mit *Zink*, so wird unter Entweichen von Amylen und Amylwasserstoff eine halbfeste Masse gebildet, durch deren Zerlegung mit Wasser unter Bildung von mehr Amylwasserstoff ein Gemenge von Estern entsteht, durch gebrochene Destillation zu scheiden. Es sind Amylhydroxalvinester, Aethylamylhydroxalvinester und Biamyloxalvinester. Frankland u. Duppa (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 191; *Lieb. Kopp* 1865, 382). S. über den Vorgang bei Biäthoxalvinester. — Auf ein Gemenge von Iodmylafer und *Oxalmylester* wirkt *Zink* lebhaft unter gleichen Erscheinungen, aus den erzeugten Estern sind Biamyloxalmylester und Capronmylester zu scheiden. Frankland u. Duppa (*Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 493).

* Hydriod-Amylen oder Iodpseudomylafer (V, 570).

$C^{10}H^{11}I = C^{10}H^{10},HI$.

Ad. Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 130.

Man erhitzt Amylen mit überschüssiger conc. Hydriodsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden im Wasserbade, lässt erkalten, entfärbt die obere Schichte mit schwacher Kalilauge, entwässert und destillirt, wobei anfangs Amylwasserstoff, gegen 128 bis 130° Hydriod-Amylen übergeht. — Bildet sich auch aus Hydriodsäure und Amylenhydrat oder Amylenäther (*Compt. rend.* 56, 715; 57, 479).

Ambrafarbene, nach dem Destilliren im Vacuum fast farblose Flüssigkeit, welche bei 130° unter einiger Zersetzung siedet. Spec. Gew. bei 0° = 1,522. — Dampfdichte bei 160° = 5,73 (Rechn. = 6,85), bei höherer Temperatur kleiner, es zerfällt die Verbindung dann in Hydriod und Amylen, welche sich beim Erkalten völlig wieder vereinigen. S. auch *Compt. rend.* 62, 1182; *Ann. Pharm.* 140, 174.

			Wurtz. Mittel.
10 C	60	30,30	30,47
11 H	11	5,55	5,68
I	127	64,15	63,66
$C^{10}H^{11}I$	198	100,00	99,81

Brommylafer (V, 570). — $C^{10}H^{10}$,HBr. — Bei seiner Darstellung aus Mylalkohol, Phosphor und Brom wird zugleich Biamylphosphorsäure erhalten. Kr.

Spec. Gew.	Siedpunkt.	Beobachter.
1,1658 bei 0°	118°7 bei 0,7634	Pierre (*Lieb. Kopp* 1851, 51).
1,2059 bei 15°7	—	Mendelejef (*Lieb. Kopp* 1860, 7)

* Hydrobrom-Amylen oder Brompseudomylafer (V, 570).

$C^{10}H^{11}Br = C^{10}H^{10}$,HBr.

Ad. Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 134. — *Compt. rend.* 60, 728; *Ann. Pharm.* 135, 314.

Wird durch Erhitzen von Amylen mit conc. Hydrobromsäure gebildet und aus dem zwischen 90 und 110° siedenden Antheile gesondert. — Corrig. Siedpunkt 113° bei 0,762 M. Druck, spec. Gew. bei 0° = 1,227. Schwärzt sich nicht bei 360°. Zeigt bis zu 60° über dem Siedpunkte normale Dampfdichte, welche bei höherer Temperatur kleiner wird, endlich nur die Hälfte der normalen beträgt. Dabei zerfällt Hydrobromamylen in Hydrobrom und Amylen, welche sich beim Erkalten fast ganz wieder vereinigen. Wurtz. S. auch St. Claire Deville (*Compt. rend.* 60, 823; *Ann. Pharm.* 135, 316). — Wirkt schon in der Kälte auf feuchtes Silberoxyd unter Bildung von Bromsilber, Amylen und Amylenhydrat, Wurtz, sehr leicht auf Cyanmetalle unter Bildung von Hydrocyan-Amylen. Markownikoff (*Krit. Zeitschr.* 9, 502).

			Wurtz.
10 C	60	39,73	39,82
11 H	11	7,28	7,63
Br	80	52,99	
$C^{10}H^{11}Br$	151	100,00	

* Zweifach-Bromamylen (V, 570).

$C^{10}H^{10}Br^2 = C^{10}H^{10},Br^2$.

Wird durch Einwirken von Brom auf Amylen, Cahours (*Compt. rend.* 31, 291), auf Amylenhydrat erkalten. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 140). — Man lässt das Brom durch einen Capillarheber in erkältetes Amylen fliessen, Linnemann, bis die Färbung bleibt, wäscht mit dünner Kalilauge und Wasser und trocknet. Das entstandene Product geht beim Destilliren meist zwischen 170 und 180° über, doch nicht ohne Ausgabe von Hydrobrom, daher man besser die Destillation bei 160° unterbricht, wo das rückbleibende Zweifach-Bromamylen zur Darstellung von Amylglycol geeignet ist. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 458). So verfährt auch Bauer (*Par. Soc. Bull.* 1860, 148), nach welchem das rohe Bromamylen beim Erhitzen auf 170 bis 175° unter Entwicklung von

Hydrobrom verkohlt, während Linnemann (*Ann. Pharm.* 143, 357) trotz eintretender Zersetzung durch Rectificiren reinigt.

			Wurtz.
10 C	60	26,09	26,5
10 H	10	4,35	4,5
2 Br	160	69,56	66,8
$C^{10}H^{10}Br^2$	230	100,00	97,8

Wird durch *weingeistiges Kali* der Hauptmenge nach in Monobromamylen verwandelt, Cahours, ein sehr kleiner Theil wird durch Verlust von 2 At. Brom zu Amylen, ein anderer kleiner Theil wird zu Valerylen (*Suppl.* 999). Reboul (*Compt. rend.* 58, 1058; *Ann. Pharm.* 133, 84). — Bildet mit *essigsaurem Silberoxyd* Zweifach-Essigamylglycolester. Wurtz. Weingeistiges *essigsaures Kali* wirkt bei 100° erst nach Zusatz von Eisessig, auch dann sehr langsam und bildet hauptsächlich Monobromamylen mit wenig Essigamylglycolester. Bauer. Beim Einwirken von *Natriumalkoholat* entsteht ausser Monobromamylen auch Mylalkohol, beim Einwirken von *Zink, Natrium* oder *Kalium* auch Amylen und Wasserstoff. Bauer. Wird Zweifach-Bromamylen unter Steinöl mit *oxalsaurem Silberoxyd* zusammen gebracht, so entstehen Amylen, Kohlensäure und Bromsilber. $C^{10}H^{10}Br^2 + C^4Ag^2O^8 = C^{10}H^{10} + 2AgBr + 4CO^2$. Golowkinsky (*Ann. Pharm.* 111, 252).

Chlormylafer (V, 570). — $C^{10}H^{11}$,HCl. Wird durch Einwirken von 90 Th. Mylalkohol auf 200 Th. braunen Chlorschwefel (welcher aber als ein Gemenge von Halb- und Zweifach-Chlorschwefel zu betrachten ist) gebildet. Bei der sehr heftigen Einwirkung entweichen Salzsäure und schweflige Säure, durch Erwärmen des klaren gelben Rückstandes auf 101° völlig zu entfernen. Bei 110° folgt Chlormylafer, von dem durch Waschen mit dünner Natronlauge, Trocknen und Rectificiren 100 Th. erhalten werden. Carius u. Fries (*Ann. Pharm.* 109, 1).

Corr. Siedpunkt 100°9 bei 0,7456 M. Druck. Kopp, Carius u. Fries; Siedpunkt 101°75 bei 0,7524 M. Druck, Pierre (*Lieb. Kopp* 1851, 51); 98°. Rossi (*Ann. Pharm.* 133, 176). Spec. Gew. 0,8625 bei 25°1, 0,8859 bei 0°, Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 35); 0,8958 bei 0°, Pierre, 0,8744 bei 15°7. Mendelejef (*Lieb. Kopp* 1860, 7).

Wird durch *Wasser* von 100° sehr langsam in Salzsäure und Mylalkohol zerlegt. Butlerow (*Ann. Pharm.* 144, 34). — Bildet beim Einleiten von *Chlor* Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Gerhard (*Ann. Pharm.* 122, 363). — Entwickelt mit *Vitriolöl* Salzsäure und wird zu Amylschwefelsäure. Oppenheim (*J. pr. Chem.* 102, 339). — Weingeistiges *Kali* erzeugt Aethylamyläther (Balard's Myläther, V, 571) und Amylen. Reboul u. Truchot (*Compt. rend.* 64, 1243; *Krit. Zeitschr.* 10, 438). Auch beim Erhitzen mit *essigsaurem* oder *benzoesaurem Natron* tritt neben den Amylestern etwas Amylen auf. Berthelot (*Compt. rend.* 56, 700; *Ann. Pharm.* 127, 69).

Leitet man im zerstreuten Tageslichte und bei Mittelwärme Chlor durch Amylwasserstoff aus Petroleum, so wird ein Gemisch chlorhaltiger Producte gebildet, aus denen durch gebrochene Destillation zwischen 98 und 103° siedender Chlormylafer geschieden wird. Derselbe lässt sich durch Behandeln mit Einfach-Schwefelkalium, Hydrothion-Schwefelkalium, mit weingeistigen Ammoniak in andere Amylverbindungen verwandeln, mit weingeistigem Kali bildet er viel Amylen. Cahours u. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 13). Hier vermuthet Berthelot eine mit Chlormylafer isomere Verbindung.

* Hydrochlor-Amylen oder Chlorpseudomylafer (V, 571).

$$C^{10}H^{11}Cl = C^{10}H^{10},HCl.$$

Berthelot. *Chim. organ.* 2, 754. — *Compt. rend.* 56, 700; *Ann. Pharm.* 127, 69; *Lieb. Kopp* 1863, 514.

Wurtz. *Compt. rend.* 56, 715 und 793; *Ann. Pharm.* 127, 236; *Lieb. Kopp* 1863, 512 und 515. Ausführl. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 134.

Bildet sich beim Erhitzen von Amylen mit Salzsäure, Berthelot, Wurtz, beim Einleiten von Salzsäure (oder Chlor) in Amylenhydrat. Wurtz.

Man erhitzt Amylen mit conc. wässriger Salzsäure, hebt die obere Schicht ab, entwässert und destillirt. Wurtz. Oder man löst Amylen in 4 Maass mit Salzsäure gesättigtem absoluten Weingeist, verdünnt nach 24 Stunden und destillirt. Berthelot.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von Aethergeruch, 0,883 spec. Gew. bei 0°. Kocht bei 88 bis 91°, Wurtz, gegen 85°, Berthelot, bei 85 bis 90°. Cahours. Dampfdichte bei 193° = 3,58 (Rechn. = 3,688), im Quecksilberdampfe = 1,74, da bei dieser höheren Temperatur ein Zerfallen in Amylen und Salzsäure eintritt, welche sich beim Erkalten nur theilweis wieder vereinigen. Wurtz. S. auch Cahours (*Compt. rend.* 56, 900; *Ann. Pharm.* 128, 68).

			Wurtz.
10 C	60	56,33	57,16
11 H	11	10,33	10,79
Cl	35,5	33,34	
$C^{10}H^{11}Cl$	106,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen mit *Ammoniakwasser* auf 100° in Amylen und Hydriod-Ammoniak, auch wird wenig einer Base gebildet, deren Platindoppelsalz in löslichen orangegelben Blättchen anschiesst und eine von Chlorplatin-salzsauren Amylamin abweichende Zusammensetzung zeigt. Wurtz. Hierzu stimmt nicht Williams' Angabe (*Chem. Soc.* 15, 359; *Ann. Pharm.* 126, 103), welcher das Amylen der Bogheadnaphta mit Hydriod verband und durch Zerlegen dieser Iodverbindung mit Ammoniak eine Base erhielt, deren Platindoppelsalz in schönen Schuppen mit 34,13 und 33,48 Proc. Platin anschoss, dem Amylaminplatindoppelsalz gleichend. — 2. Beim Erhitzen mit überschüssigem

Natrium werden Wasserstoff, Amylen und Iodnatrium, aber keine Polymere des Amylens und kein Amyl gebildet. — 3. Weingeistiges *Kali* bildet Amylen und Iodkalium, Wurtz, wässriges Kali, wasserfreies *essigsaures* oder *benzoesaures Natron* bilden ausser Amylen auch Amylenhydrat, essigsaures oder benzoesaures Amylen. Berthelot. — 4. Wird durch feuchtes *Silberoxyd* schon bei 0° unter Freiwerden von Wärme zersetzt, wobei Iodsilber, Amylen, Amylenhydrat und Amylenäther entstehen. *Essigsaures Silberoxyd* bildet gleichfalls schon in der Kälte Amylen und essigsaures Amylen, entsprechend wirkt *cyansaures Silberoxyd*. Wurtz. — 5. Wirkt leicht auf *Cyanmetalle*, auch auf *Cyanquecksilber* und *Cyanblei*, dabei Hydrocyan-Amylen bildend. Markownikoff (*Krit. Zeitschr.* 9, 502).

* Zweifach-Chloramylen (V, 571).

$C^{10}H^{10}Cl^2 = C^{10}H^{10},Cl^2$.

Guthrie. *Chem, Soc.* 14, 128; *Ann. Pharm.* 121, 115; *Lieb. Kopp* 1861, 664. Bauer. *Krit. Zeitschr.* 9, 380 und 667; *J. pr. Chem.* 100, 41.

Amylenbichlorid. — 1. Die Mischung von Fünffachchlorphosphor mit Amylen wird zur fast trocknen Masse, aus welcher Wasser nach 12-stündigem Stehen Zweifach-Chloramylen als Oelschicht scheidet, während Salzsäure und phosphorige Säure in Lösung gehen. Man wäscht, trocknet und rectificirt. Guthrie. — 2. Man leitet Chlorgas durch Amylen, welches man anfangs auf — 15° erkältet und in dem Maasse wie der Siedpunkt der Flüssigkeit steigt allmählich, zuletzt bis zum Sieden erwärmt. Die erhaltene Flüssigkeit, nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und Trocknen der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt zwischen 90 und 95° Monochloramylen, gegen 145° Zweifach-Chloramylen übergehen, welchem bei 160 bis 190° und bei 220 bis 230° chlorreichere Producte folgen. Bauer.

Flüssigkeit von 141 bis 147° (145°, Bauer) Siedpunkt, 1,058 spec. Gew. bei 9°, Guthrie; 1,2219 bei 0°. Bauer.

			Guthrie.	Bauer.
10 C	60	42,55	42,22	41,58
10 H	10	7,09	7,40	7,34
2 Cl	71	50,36	50,88	50,10
$C^{10}H^{10}Cl^2$	141	100,00	100,50	99,02

Erhitzt man Mylaldid mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Fünffachchlorphosphor, vermischt mit Wasser, wäscht, trocknet und destillirt, so geht ein mit Zweifach-Chloramylen isomeres leicht bewegliches Oel über. Es kocht bei 130°, riecht schwach, zeigt 1,05 spec. Gew. bei 24° und hält 42,7 Proc. C, 7,3 H, 50,6 Cl. Bildet beim Kochen mit weingeistigem Kali Chlorkalium. Löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Ebersbach (*Ann. Pharm.* 106, 265).

* Amylenchlorhydrin (V, 571).

$C^{10}H^{11}ClO^2 = C^{10}H^{10},Cl,HO^2$.

A. Bauer. *Compt. rend.* 50, 500; *Par. Soc. Bull.* 9. März 1860, 148; *Ann. Pharm.* 115, 90; *Lieb. Kopp* 1860, 450.

Carius. *Ann. Pharm.* 126, 199; *Lieb. Kopp* 1863, 517. — *Ann. Pharm.* 129, 167; *Lieb. Kopp* 1864, 505.

Amylenchlorhydrat. Chlorwasserstoffäther des Amylglycols.

Bildung. 1. Aus Amylen und unterchloriger Säure. Carius. — 2. Bei wochenlangem Stehen von Amylen mit Wasserstoffsuperoxyd in conc. salzsaurer Lösung. Carius. — 3. Wässrige und gasförmige Salzsäure wirken langsam bei Mittelwärme und rascher bei 100° auf Amylglycol, ausser anderen Producten Amylenchlorhydrin erzeugend, welches sich nicht von der überschüssigen Salzsäure trennen lässt. Bauer. — 4. Beim Erwärmen von Amylglycol mit wenig überschüssigem Halbchlorschwefel. Carius. S. *Suppl.* 245.

Darstellung. Man fügt zu erkälteter wässriger unterchloriger Säure von 1 bis 2 Proc. Gehalt (welche durch Schütteln von Quecksilberoxyd mit Wasser und Chlorgas bereitet, noch das Oxychlorid und überschüssige Oxyd enthält, vergl. VII, 1289) Amylen, bis nach öfterem Umschütteln der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden ist, filtrirt, fällt durch Hydrothion das aufgelöste Quecksilber, neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, entzieht ihm durch Schütteln mit Aether das Amylenchlorhydrin, entwässert die ätherische Schicht durch kohlensaures Kali, destillirt aus der filtrirten Lösung den Aether im Wasserbade ab, lässt das Amylenchlorhydrin im Vacuum neben Vitriolöl stehen, bis es völlig von Wasser und Aether befreit ist, und rectificirt. Carius.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 155° Siedpunkt und Geruch nach Baldriansäure. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Schwerer als Wasser. Dampfdichte = 4,218 (Rechn. = 4,245). Carius.

			Carius.
$C^{10}H^{11}O^2$	87	71,02	
Cl	35,5	28,98	28,92
$C^{10}H^{11}ClO^2$	122,5	100,00	

Bildet mit *Kalihydrat* Chlorkalium und Amylenoxyd. Bauer. Carius. — Reducirt *Einfach-Chlorquecksilber* beim Kochen zu Calomel. Carius.

Löst sich, doch nicht nach allen Verhältnissen, in *Wasser* und nimmt auch viel Wasser auf; schon bei Spuren Wasser zeigt sich der Siedpunkt erniedrigt.

Chloramylal (V, 571). Es gelang Barth nicht nach Cahours' Verfahren Chloramylal zu erhalten. S. *Suppl.* 1042.

Kohlenmylester (V, 572). $C^{22}H^{22}O^6 = 2C^{10}H^{11}O,C^2O^4$. — Wird durch Natrium aus Oxalmylester erzeugt. — Kocht bei 226°, spec. Gew. 0,9065 bei 15°5. Bruce (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 131; *Ann. Pharm.* 85, 16).

Drittel-Bormylester (V, 572).

$C^{30}H^{33}BO^6 = 3C^{10}H^{11}O,BO^3$.

Schiff u. Bechi. *Compt. rend.* 61, 697; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 372; *Krit. Zeitschr.* 8, 720; *Lieb. Kopp* 1865, 462. — Ausführl. Schiff. *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 187.

Triamylborat. Man erhitzt 4 Th. Mylalkohol mit 1 Th. wasserfreier Borsäure 12 Stunden auf 180°, destillirt bis zu 200°, benutzt das bis dahin Uebergegangene zu einer zweiten Operation und setzt, nachdem die gelöste Borsäure auskrystallisirt ist, die Destillation fort, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 280° gestiegen ist. Was beim Rectificiren unter 245° übergeht, wird zur Trennung von Mylalkohol mit wenig Vitriolöl versetzt, wobei sich der Ester als obere Schicht erhebt. Man unterwirft diese zugleich mit dem über 245° siedenden Rest der ursprünglichen Flüssigkeit der gebrochenen Destillation, wobei der Drittel-Bormylester zwischen 250 und 258° übergeht. — S. andere Bildungsweisen bei Drittel-Borvinmylester.

Eigenschaften. Flüssigkeit von 0,872 spec. Gew. bei 0°, 254° Siedpunkt bei 0,760 M. Druck. Brennt nur vermittelst eines Dochtes, dann mit leuchtender, an der Basis grün gefärbter Flamme.

			Schiff. Mittel.
$3C^{10}H^{11}$	213	78,31	78,13
B	11	4,04	4,18
6 O	48	17,65	17,69
$3C^{10}H^{11}O,BO^3$	272	100,00	100,00

Doppelt-Bormylester (V, 573). — $C^{10}H^{11}O,2BO^3$. Schiff erhielt nach Ebelmen's Weise nur ein flüssiges Gemenge von Einfach- und Drittel-Bormylester, welches sich bei 300° zersetzte.

* Einfach-Bormylester (V, 573).

$C^{10}H^{11}BO^4 = C^{10}H^{11}O,BO^3$.

Schiff. *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 189.

Monoamylborat. Wird zugleich mit Drittel-Bormylester erhalten und bildet den nach dem Abdestilliren der unter 280° übergehenden Producte bleibenden Rückstand. Man entfernt die letzten Antheile Drittel-Bormylester durch Erhitzen auf 290°.

Gelbes Oel von der Dicke des Vitriolöls. Spec. Gew. = 0,971 bei 0°, 0,949 bei 20°. Unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt flüchtig, ausser zugleich mit den Dämpfen des Drittel-Bormylesters. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf über 300°, wobei Drittel-Bormylester mit unzersetztem Einfach-Bormylester übergeht und ein Glas zurückbleibt, welches Borsäure und Kohle hält. — Auch bei Anwendung eines Dochtes schwer entzündlich.

			Schiff.
$C^{10}H^{11}$	71	62,28	63,3
B	11	9,65	9,5
4 O	32	28,07	27,2
$C^{10}H^{11}O,BO^3$	114	100,00	100,0

Phosphorigmylester (V, 573). — Drittel-Phosphorigmylester, $3C^{10}H^{11}O,PO^3$, wird aus Dreifach-Chlorphosphor und Myläthernatron erhalten. Zersetzt sich beim Destilliren bei Luftzutritt, kocht im Wasserstoffstrome bei 236°, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Williamson u. Railton (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 7, 135; *Ann. Pharm.* 92, 346; *Lieb. Kopp.* 1854, 563). — Aus Mylalkohol und Cyanphosphor wird Phosphorigmylester gebildet. Wehrhane u. Hübner (*Ann. Pharm.* 132, 283).

* Amylphosphorigchlorür (V, 575).

$C^{10}H^{11}PO^2Cl^2 = C^{10}H^{11},PO^2,Cl^2$.

Menschutkin. *Ann. Pharm.* 139, 348; *Krit. Zeitschr.* 9, 65.

Bildet sich (neben Chlormylafer) beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor auf Mylalkohol. $PCl^3 + C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{11}PO^2Cl^2 + HCl$. Man lässt den Mylalkohol langsam zu erkältetem Chlorphosphor treten, erwärmt zum Verjagen der Salzsäure und scheidet das Amylphosphorigchlorür aus den über 150° siedenden Antheilen der Flüssigkeit. 400 Gr. Mylalkohol lieferten 180 Gr. Chlormylafer und 40 Gr. Amylphosphorigchlorür.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,109 spec. Gew. bei 0°, 173° Siedpunkt. — Wird durch Wasser in Mylalkohol und phosphorige Säure, durch Brom unter heftiger Einwirkung in Brommylafer und Phosphoroxybromchlorür zerlegt.

			Menschutkin.
10 C	60	31,74	31,16
11 H	11	5,82	6,18
P	31	16,40	
2 Cl	71	37,56	37,76
2 O	16	8,48	
$C^{10}H^{11}PO^2Cl^2$	189	100,00	

* Amylphosphorsäure (V, 575).

$C^{10}H^{11}PO^8 = C^{10}H^{11}O,2HO,PO^5$.

Guthrie. *Ann. Pharm.* 99, 57; *Chem. Soc.* 9, 134; *Lieb. Kopp* 1856, 577.

Man vermischt Mylalkohol mit seinem Gewicht syrupdicker Phosphorsäure und erhält die Mischung 24 Stunden auf 80°, nach welcher Zeit man mit Wasser verdünnt und das unverändert gebliebene Fuselöl abfiltrirt. Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kali, Eindampfen und Ausziehen mit Weingeist wird das Kalisalz, durch doppelte Zersetzung mit Kupfervitriol das Kupferoxydsalz und durch Zerlegen des letzteren mit Hydrothion die wässrige Säure erhalten.

Die wässrige Säure lässt beim Verdunsten im Wasserbade einen Syrup, welcher neben Vitriolöl kaum an Gewicht verliert, bei längerem Erhitzen mikroskopische lange Nadeln abscheidet, geruchlos, von stark saurem Geschmack und Reaction, an der Luft zerfliessend.

Zersetzt sich nicht beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, verbrennt beim Erhitzen und lässt Phosphorsäure. — Löst sich leicht in *Wasser*. Die meist schwerlöslichen oder unlöslichen *Salze*, $C^{10}H^{11}O,2MO,PO^5$, sind nicht zersetzbar durch Kochen mit Wasser und können von beigemengten phosphorsauren Salzen durch gebrochene Fällung, wobei das phosphorsaure Salz zuerst niederfällt, getrennt werden. — Das *Ammoniaksalz* ist dem Kalisalz ähnlich.

Amylphosphorsaures Kali. — Bleibt beim Verdunsten der absolut weingeistigen Lösung als gelbe Gallerte, welche durch Zusatz von Wasser und Verdunsten zum zähen Honig wird, in dem sich Krystalle bilden. — Zerfliesslich. Entwickelt beim Erhitzen Fuselöl. Bei der electrolytischen Zersetzung wird am + Pol Geruch nach Baldriansäure bemerkbar, während Sauerstoff und Kohlensäure frei werden, am — Pol wird geruchloses Wasserstoffgas entbunden. Löst sich in warmem Weingeist, nicht in Aether.

Barytsalz. — Seidenglänzende weisse Schuppen, aus dem Kalisalz durch salzsauren Baryt fällbar.

				Guthrie.
10	C	60	18,73	19,00
11	H	11	3,62	4,24
	PO^5	71	23,68	23,65
2	Ba	137	45,07	44,65
3	O	24	7,89	8,46
$C^{10}H^{11}O,2BaO,PO^5$		303	100,00	100,00

Bleioxydsalz. — Weisser Niederschlag, aus dem Kalisalz durch Bleizucker fällbar.

	Bei 100°.		Guthrie.
10 C	60	16,02	15,5
11 H	11	2,93	3,2
PO^5	71	19,23	20,55
2 Pb	208	55,39	55,6
3 O	24	6,43	5,15
$C^{10}H^{11}O,2PbO,PO^5$	374	100,00	100,00

Kupferoxydsalz. — Aus dem Kalisalz fällt Kupfervitriol weissen, dann bläulich werdenden Niederschlag, welcher zum amorphen blauen Pulver austrocknet.

	Bei 100°.		Guthrie.
10 C	60	25,98	25,6
11 H	11	4,76	4,8
PO^5	71	31,16	30,7
2 Cu	63,4	27,70	28,2
3 O	24	10,38	10,7
$C^{10}H^{11}O,2CuO,PO^5$	229,4	100,00	100,0

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weisses amorphes Pulver.

Silbersalz. — Weisser Niederschlag, welcher sich aus der Lösung in kochendem Wasser amorph scheidet und sich bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

	Bei 100°.		Guthrie. Mittel.
10 C	60	15,66	15,20
11 H	11	2,87	3,31
PO^5	71	18,78	18,35
2 Ag	216	56,39	56,10
3 O	24	6,20	7,04
$C^{10}H^{11}O,2AgO,PO^5$	382	100,00	100,00

Die Säure löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

* Biamylphosphorsäure (V, 575).

$C^{20}H^{23}PO^8 = 2C^{10}H^{11}O,HO,PO^5$.

Fehling. *Handwörterb. der Chemie* 2. Aufl. 1, 793.
Kraut. *Ann. Pharm.* 118, 102; *Répert. chim. pure* 3, 479; *Lieb. Kopp* 1861, 611.

Bildung. Beim Einwirken von Fünffachchlorphosphor, Fehling, von Brom und Phosphor, Kr., auf Fuselöl.

Darstellung. Man trägt in erkältetes Fuselöl langsam und so lange noch lebhafte Einwirkung statt hat Fünffachlorphosphor, lässt 24 Stunden stehen, verjagt Salzsäure und Chlormylafer, vertheilt den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Soda, hebt das aufschwimmende Fuselöl ab und entfernt den Rest durch Ausschütteln mit Aether. Aus dem wässrigen biamylphosphorsauren Natron wird die Säure durch Salzsäure als Oel geschieden. Fehling. Oder man bringt Fuselöl mit Phosphor und Brom zusammen, so lange die Farbe des

Broms noch verschwindet, verdünnt mit Wasser, wäscht das abgeschiedene Oel wiederholt, schüttelt es mit wässriger Soda, welche Biamylphosphorsäure aufnimmt und Brommylafer ungelöst lässt, beseitigt letzteren durch Abheben und Kochen der Lösung und übersättigt mit Schwefelsäure. Kr.

Farbloses fast geruchloses Oel von saurem Geschmack, 1,025 spec. Gew. bei 20°, auf heissem Wasser schwimmend. Zeigt nach längerem Trocknen im Vacuum die der Formel $2C^{10}H^{11}O,HO,PO^5$ entsprechende Zusammensetzung, bei kürzerem Trocknen bleibt *2-fach-gewässerte Säure.* Fehling.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*. Ihre *Salze* sind $2C^{10}H^{11}O,MO,PO^5$, die der *Alkalien* sind unkrystallisirbar, leicht in Wasser löslich, Fehling, sie scheiden sich aus ihren wässrigen Lösungen (bei Gegenwart fremder Salze?) als Oel. — Die Salze zersetzen sich erst bei sehr starker Hitze unter Entweichen von Amylen und lassen metaphosphorsaures Salz. Kr.

Barytsalz. — $2C^{10}H^{11}O,BaO,PO^5$. Aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Baryt. — Asbestartige seidenglänzende Masse. Löst sich in Wasser (leichter in kaltem als in heissem, Kr.), leicht in warmem Weingeist. Fehling.

Kalksalz. — Lange weisse seidenglänzende Nadeln, welche zur papierartigen Masse zusammentrocknen. Rotirt lebhaft auf Wasser, löst sich in 62,24 Th. Wasser von 18°, erst in 110,7 Th. von 60° und in 114,6 Th. von 100°, daher kalt gesättigte Lösungen beim Erhitzen gestehen. Kr. Löst sich sehr leicht in Weingeist. Fehling.

			Kraut.
20 C	120	46,69	46,42
22 H	22	8,56	8,46
2 O	16	6,22	6,95
CaO,PO^5	99	38,53	38,17
$2C^{10}H^{11}O,CaO,PO^5$	257	100,00	100,00

Das *Magnesiasalz* scheidet sich beim Erhitzen der kalt gesättigten wässrigen Lösung in asbestartigen Nadeln aus, welche von der Mutterlauge getrennt zum weichen Fett zerfliessen. Kr. — Die Salze der Alkalien fällen *Manganoxydulsalze.* Fehling.

Eisenoxydsalz. — $6C^{10}H^{11}O,Fe^2O^3,3PO^5 + 9Aq$. Wird durch doppelte Zersetzung als weissliches in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver erhalten. Fehling.

Bleisalze. — Aus dem wässrigen Ammoniaksalz fällt überschüssiger Bleizucker das basische Salz: $2C^{10}H^{11}O,PbO,PO^5 + PbO,HO$, als dichtes Pulver, nicht überschüssiger Bleizucker das neutrale Salz: $2C^{10}H^{11}O,PbO,PO^5$, als käsigen lockeren Niederschlag, unlöslich in Wasser und Weingeist. Fehling.

Das *Kupferoxydsalz* ist ein grünblauer Niederschlag, nach dem Trocknen weich und schmierig. — Das *Quecksilberoxydulsalz* scheint sich beim Trocknen zum grauen Pulver zu zersetzen.

Silbersalze. — a. *Neutrales.* — $2C^{10}H^{11}O,AgO,PO^5$. Nadeln mit 30,37 Proc. Silber (Rechn. = 31,31 Proc. Ag), durch Zerlegen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd und Einengen des Filtrats zu erhalten. — b. *Saures.* — Schüttelt man die Säure mit Wasser und Silberoxyd, so scheidet das Filtrat beim Einengen in der Wärme Nadeln aus, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Verändert sich nicht bei 120°. Kr.

			Kraut.
40 C	240	41,16	41,72
45 H	45	7,73	7,79
16 O	128	21,96	
Ag	108	18,52	18,64
2 P	62	10,63	
$2C^{10}H^{11}O,AgO,PO^5+2C^{10}H^{11}O,HO,PO^5$	583	100,00	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether.* Fehling.

Aus Biamylphosphorsäure und Weingeist, auch aus dem Silbersalze und Iodvinafer, wird bei 100° eine in Alkalien unlösliche leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, wahrscheinlich der *Vinester.* Fehling.

* Biamylschwefeloxyd (V, 575).

$C^{20}H^{22}S^2O^2 = 2C^{10}H^{11},S^2O^2$.

A. Saytzeff. *Ann. Pharm.* 139, 354; *Krit. Zeitschr.* 9, 65; 10, 358.

Man tropft Schwefelmylafer vorsichtig in rauchende Salpetersäure und fällt die entstandene Lösung mit Wasser, wo sich ein gelbes leichtes Oel abscheidet. Dieses erstarrt beim Waschen mit wässrigem kohlensauren Natron zur Krystallmasse, welche man mit kaltem Wasser wäscht und aus Aether umkrystallisirt. Die noch etwas gefärbten Krystalle lassen beim Hinstellen auf einem Trichter den gefärbten Theil abfliessen, während der reinere zurückbleibt.

Nadelsterne von 37 bis 38° Schmelzpunkt.

			Saytzeff. Mittel.
20 C	120	63,15	62,95
22 H	22	11,58	11,61
2 S	32	16,84	16,38
2 O	16	8,43	9,06
$C^{20}H^{22}S^2O^2$	190	100,00	100,00

Entwickelt im Wasserbade sauren Dampf und zerfällt beim *Destilliren* unter Bildung stinkender schwefelhaltiger Producte. — Wird durch *Chromsäure, Iodsäure* oder andere Oxydationsmittel erst beim Erhitzen und dann vollständig oxydirt. — Wird durch *Zink* und verdünnte *Schwefelsäure* zu Schwefelamyl reducirt. — *Hydriod* scheidet in der Kälte und reichlicher beim Erhitzen Iod aus und bildet ein braunes in Wasser unlösliches Oel. — Wird durch *Iodvinafer, Iodmylafer* und durch *Zinkäthyl* nicht verändert.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Vitriolöl* und in *rauchender Salpetersäure*, durch Wasser fällbar.

Löst sich leicht in *Aether* und *Weingeist*.

Amylschwefligsäure (V, 575). $C^{10}H^{12}O^2,2SO^2$. — Wird in kleiner Menge durch rauchende Salpetersäure aus Schwefelmylafer gebildet. Saytzeff (*Ann. Pharm.* 139, 354). — Durch Destilliren des Natronsalzes mit Chlorphosphorsäure wird eine dem Schweflig-Chlorvinafer (*Suppl.* 246) entsprechende Verbindung erhalten, Carius (*Ann. Pharm.* 111, 100), welche gegen 190° unter einiger Zersetzung siedet und sich mit kohlensaurem Natron in Kochsalz und amylschwefligsaures Salz zerlegt. Engelhardt (*Krit. Zeitschr.* 7, 46; *Lieb. Kopp* 1864, 505).

Amylschwefligsäure und Schwefligmylester verhalten sich nicht zu einander wie eine Aethersäure und ein neutraler Ester, erstere ist nicht S^2O^2, $O^2C^{10}H^{11},O^2H$, sondern $S^2O^4,C^{10}H^{11},O^2H$.

* Schwefligmylester (V, 577).

$C^{20}H^{22}S^2O^6 = 2C^{10}H^{11}O,S^2O^4$.

Carius u. Fries. *Ann. Pharm.* 109, 1; *Lieb. Kopp* 1858, 96. — Carius. *Ann. Pharm.* 111, 98; *Lieb. Kopp* 1859, 87.

Schwefligsaures Amyl.

1. Man lässt Halbchlorschwefel mit überschüssigem Mylalkohol vermischt bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bis die Flüssigkeit farblos geworden ist stehen, erkältet zur Abscheidung von Schwefel, destillirt die abgegossene Flüssigkeit, bis Chlormylafer und Mylalkohol übergegangen sind und die Temperatur auf 150° gestiegen ist, worauf man durch im Wasserstoffstrome fortgesetzte Destillation den Ester übertreibt. Das über 200° Uebergegangene wird bei Luftabschluss mit Wasser und wässriger Soda gewaschen, neben Vitriolöl und Aetzkalk getrocknet; falls der Rückstand sich gebräunt hat, nochmals im Wasserstoffstrome destillirt und wieder in der angegebenen Weise getrocknet. — 2. Man tropft 2 At. Mylalkohol zu 1 At. erkältetem Chlorthionyl, $S^2Cl^2O^2$, wobei Salzsäure entweicht, erhitzt bis der Dampf 150° zeigt und leitet bei dieser Temperatur einige Zeit trockne Kohlensäure durch, ohne den Ester überzutreiben.

Farbloses dickes Oel vom Geruch nach Mylalkohol und Schwefligvinester. Nur im Gasstrom meist unverändert destillirbar, kocht dann bei 230 bis 250°.

			Carius u. Fries. Mittel.	Carius.
20 C	120	54,05	53,95	54,16
22 H	22	9,91	10,02	9,97
2 S	32	14,41	14,37	
6 O	48	22,44	21,66	
$2C^{10}H^{11}O,S^2O^4$	222	100,00	100,00	

Bräunt sich beim *Erhitzen* auch über 150°, entwickelt schweflige Säure und Mylalkohol und zerlegt sich bei 200 bis 250° fast vollständig. — Färbt sich an *feuchter Luft* dunkel unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Schwefelsäure; beim Schütteln mit warmem *Wasser* werden Mylalkohol und amylschweflige Säure erzeugt.

Amylschwefelsäure (V, 578).

$C^{10}H^{12}S^2O^8 = C^{10}H^{12}O^2,2SO^3$.

Die aus optisch activem Mylalkohol (*Suppl.* 1041) dargestellten *amylschwefelsauren Salze*, insbesondere der amylschwefelsaure Baryt, unterscheiden sich in Bezug auf ihre Löslichkeit von den aus optisch inactivem Mylalkohol dargestellten, so dass dieses Verhalten zur Trennung beider Alkohole dienen kann. Aber sie unterscheiden sich nicht durch ihre Krystallform, welche bei beiden Klassen von Verbindungen völlig dieselbe ist, auch zeigen sich an den Krystallen keinerlei hemiëdrische Flächen, ausser an denen des amylschwefelsauren Cinchonins, welche dann aber in gleicher Weise beim activ- und beim inactiv-amylschwefelsauren Salz auftreten, und also nur der Gegenwart des Cinchonins zuzuschreiben sind. Pasteur (*Compt. rend.* 42, 1259).

Amylschwefelsaures Kali (V, 579) verhält sich bei der *Electrolyse* wie amylphosphorsaures (*Suppl.* 1070). Guthrie (*Ann. Pharm.* 99, 64). — Beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit *weingeistigem Ammoniak* auf 150° wird Amylamin gebildet. Berthelot (*Compt. rend.* 36, 1098; *Ann. Pharm.* 87, 372). — Beim Destilliren von amylschwefelsaurem Kali mit *Salpeter* geht viel Salpetrigmylester über. Nadler (*Ann. Pharm.* 116, 173).

* *Verbindung* $C^{10}H^{10}S^2O^6$. — Wird käuflicher Petroleumäther 3 bis 4 Mal mit viel Vitriolöl destillirt und das Destillat in Antheilen von 10 zu 10° aufgefangen, so scheiden die zwischen 35 und 65° übergegangenen Antheile bei längerem Stehen viel eines weissen asbestartigen Körpers aus, von welchem durch nochmaliges Destilliren des flüssig gebliebenen Antheils mit Vitriolöl noch mehr erhalten wird. — Die Verbindung schwärzt sich unter 100° unter Entwicklung von schwefliger Säure. Sie wird nicht durch Brom, nur langsam durch Fünffachchlorphosphor angegriffen, löst sich in rauchender Salpetersäure, durch Wasser fällbar, in Benzol, nicht in Weingeist. Röttger (*Krit. Zeitschr.* 9, 210).

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelamylafer (V, 582).

$C^{22}H^{22}S^6 = 2C^{10}H^{11}S,C^2S^4$.

Husemann. *Ann. Pharm.* 126, 297.

Sulfokohlensäure-Amyläther. — Durch Erhitzen von Iodmylafer mit Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium und Ausfällen mit Wasser. — Gelbes widrig riechendes Oel von 0,877 spec. Gew., 245 bis 248° Siedpunkt. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist.

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelamylenafer (V, 582).

$C^{12}H^{10}S^6 = C^{10}H^{10}S^2,C^2S^4$.

Husemann. *Ann. Pharm.* 126, 297.

Sulfokohlensäure-Amylenäther. — Wird wie die entsprechende Propylenverbindung (*Suppl.* 596) erhalten, ist dünnflüssiger als diese, dunkelgelbbraun und von 1,073 spec. Gew.

Amylxanthonsäure (V, 582). $C^{10}H^{12}O^2,2CS^2$. — Wird beim Einwirken von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat neben Xanthamylamid erhalten.

Ammoniaksalz. — Krystallisirt aus Aether oder Weingeist in langen farblosen Säulen, zwischen Uhrgläsern unzersetzt sublimirbar. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft; bei raschem Erwärmen unter Auftreten von Hydrothionammoniak, Mylalkohol und schwefelblausaurem Ammoniak. Krystallisirt aus der kalten wässrigen Lösung im Vacuum, beim Abdampfen verflüchtigt sich ein Theil, ein anderer wird zersetzt.

Das *Bleioxydsalz* ist durch weingeistigen Bleizucker in zarten glänzenden Blättchen fällbar, welche 38,32 Proc. Blei halten (Rechn. für $C^{10}H^{11}PbO^2,2CS^2$ = 38,85 Proc. Pb). Johnson (*Ann. Pharm.* 84, 340).

* Amylxanthonvinester (V, 583).

$C^{16}H^{16}S^4O^2 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,2CS^2$.

Johnson. *Ann. Pharm.* 84, 341.

Wird durch Destilliren von amylxanthonsaurem mit weinschwefelsaurem Kali als gelbes Oel erhalten. — Der in entsprechender Weise erhaltene *Amylxanthonformester* bildet mit Ammoniak Xanthamylamid.

* Amylbioxysulfocarbonat (V, 583).

$C^{24}H^{22}O^4S^8 = 2(C^2S^2),2(C^{10}H^{11}O^2),S^4$.

Bildet sich beim Einwirken von Iod auf amylxanthonsaures Kali nach V, 583 und ist das dort beschriebene gelbe riechende Oel. — Wird durch wässriges oder weingeistiges Ammoniak in amylxanthonsaures Ammoniak und Xanthamylamid zerlegt. Johnson (*Ann. Pharm.* 84, 336).

* Schwefelphosphormylester (V, 583).

$C^{30}H^{33}PS^8 = 3C^{10}H^{11}S,PS^5$.

Kovalevsky. *Ann. Pharm.* 139, 309; *Lieb. Kopp* 1861, 588.

Tetrasulfophosphormylester.

Wird bei Darstellung von Biamylbisulfophosphorsäure (*Suppl.* 1077) als gelbe Oelschicht erhalten, welche durch Waschen mit wein-

geisthaltigem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zu reinigen ist.

Erstarrt nicht in der Kälte, riecht sehr widrig. Schwerer als Wasser, schwimmt auf gesättigter Kochsalzlösung. — Zersetzt sich wenig über 100° unter Bildung von Schwefelamyl, beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Hydrothion, Mylalkohol und Biamylbisulfophosphorsäure; dieselbe Säure entsteht auch beim Kochen mit weingeistigem Kali oder Schwefelkalium. Vitriolöl entwickelt Schwefligsäuregas, ohne Krystalle zu erzeugen. — Der Ester löst sich nicht in Wasser, er mischt sich mit absolutem, nicht mit wasserhaltigem Weingeist.

			Kovalevsky.
30 C	180	48,40	48,28
33 H	33	8,86	8,80
P	31	8,33	8,64
8 S	128	34,41	34,50
$3C^{10}H^{11},PS^8$	372	100,00	100,22

* Biamylbisulfophosphorsäure (V, 583).

$C^{20}H^{23}PO^4S^4 = 2C^{10}H^{11}O,HS,PS^3O^2$.

Kovalevsky. *Ann. Pharm.* 119, 309; *Lieb. Kopp* 1861, 588.

$PS^2(S^2H),2(O^2C^{10}H^{11})$ nach der herrschenden Ansicht.

Durch längere Berührung in der Kälte oder durch gelindes Erwärmen von Fünffach-Schwefelphosphor mit Mylalkohol werden Tetrasulfophosphorsäure-Mylester und Biamylbisulfophosphorsäure erzeugt, wohl nach der Gleichung; $13C^{10}H^{12}O^2 + 6PS^5 = 3(3C^{10}H^{11},PS^8)$, $+ 5\ (2C^{10}H^{11},H,PO^4S^4) + 6HO + 2HS$. — Man erhitzt im Wasserbade 2 At. Fünffach-Schwefelphosphor mit nicht ganz 5 At. Mylalkohol, so lange noch Hydrothion entweicht, und vermischt die klare zähe Lösung mit Wasser, wobei die Säure in Lösung geht, der Ester als dickflüssige gelbe Schicht aufschwimmt. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Baryt unvollständig neutralisirt, vom phosphorsauren Baryt abfiltrirt und mit Bleizucker gefällt, welchen Niederschlag man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist und Waschen der Krystalle mit schwachem Weingeist reinigt. Er liefert durch Zerlegen mit Hydrothion die freie Säure als sauren farblosen Syrup, welcher sich beim Kochen unter Entwicklung von Hydrothion zerlegt.

Die Salze der *Alkalien* und *Erdalkalien* sind in Wasser löslich; das *Barytsalz* krystallisirt in Nadeln. Die Salze der schweren *Metalloxyde* sind käsige Niederschläge, meist unter 100° schmelzbar, welche sich bei 100° oder beim Kochen ihrer Lösungen nicht zersetzen und leicht in Aether, Weingeist und Benzol lösen.

Bleisalz. — Vierseitige rhombische Tafeln oder kurze monoklinoedrische Säulen. Schmilzt unter 70°. Löst sich in kaltem absoluten Weingeist, in kochendem nach jedem Verhältniss.

			Kovalevsky.
20 C	120	32,21	32,09
22 H	22	5,90	6,12
Pb	103,5	27,83	27,56
P	31	8,32	8,35
4 S	64	17,18	17,33
4 O	32	8,56	8,55
$2C^{10}H^{11},Pb,PS^4O^4$	373,5	100,00	100,00

* Amylenbichlorosulfid (V, 583).

$C^{10}H^{10}Cl^2S^2$.

Guthrie. *Ann. Pharm.* 113, 272.

Man tropft überschüssiges Amylen in erkälteten Einfach-Chlorschwefel, wo sich beide Körper unter Zischen und Wärmeentwicklung vereinigen, erhitzt das Product einige Stunden im Wasserbade, wäscht mit warmer Natronlauge und Wasser, löst in Aether, digerirt mit Thierkohle und verdunstet das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl. — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, 1,138 spec. Gew. bei 14°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch weingeistiges Kali unter Bildung von chlorfreien Producten zersetzt. — Löst sich in heissem Weingeist und mischt sich mit Aether.

			Guthrie.
10 C	60	34,88	35,39
10 H	10	5,81	5,33
2 Cl	71	40,70	39,64
2 S	32	48,61	16,86
$C^{10}H^{10},Cl^2,S^2$	173	100,00	97,22

* Amylenbisulfochlorid (V, 583).

$C^{20}H^{20}Cl^2S^4 = 2C^{10}H^{10},Cl^2,S^4$.

Guthrie. *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 109; *Ann. Pharm.* 113, 285; *Lieb. Kopp* 1859, 479. — *Chem. Soc.* 13, 35; *Ann. Pharm.* 116, 244; *Lieb. Kopp* 1860, 449. — *Chem. Soc.* 14, 128; *Ann. Pharm.* 121, 108; *Lieb. Kopp* 1861, 649 und 664.

Bildung und Darstellung. Amylen erhitzt sich beim Eintropfen in erkälteten Halbchlorschwefel, lässt beim Erwärmen auf 100° das überschüssige Amylen mit wenig Salzsäure entweichen, während die doppelte Menge des angewandten Halbchlorschwefels an Amylenbisulfochlorid bleibt. Man reinigt durch Digeriren der ätherischen Lösung mit Thierkohle und trocknet den Rückstand neben Vitriolöl im Vacuum.

Hellgelber Syrup von fadem, dann beissendem und bitterem Geschmack, welcher in Berührung mit Luft übelriechend wird. Spec. Gew. bei 12° = 1,149.

			Guthrie.
20 C	120	43,64	43,80
20 H	20	7,27	7,47
2 Cl	71	25,82	24,73
4 S	64	23,27	23,93
$C^{20}H^{20}Cl^2S^4$	275	100,00	99,93

Guthrie's Formel ist halb so gross. — Der Körper lässt sich durch Behandeln mit zur Lösung ungenügendem Weingeist nicht in Antheile von verschiedener Zusammensetzung zerlegen. Guthrie.

Zersetzungen. 1. Verkohlt beim *Erhitzen* unter Ausgabe von Salzsäure, Hydrothion und anderen schwefelhaltigen Producten. — 2. Die weingeistige Lösung bildet beim Erhitzen mit *Zink* Amylenbisulfid, bei Gegenwart von Säuren wird auch Schwefel entzogen. — 3. Wird durch *Chlor* unter Freiwerden von Wärme granatroth, dann wieder heller und endlich in Quadrichloramylsulfid verwandelt. — 4. *Salpetersäurehydrat* bildet unter stürmischer Einwirkung Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und eine gepaarte Schwefelsäure, bei unvollständiger Einwirkung ein schweres grünes Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser 34,54 Proc. C, 5,03 H und 9,39 S hält. Es ist Guthrie's *Nitroxamylen-Nitroxisulfid* $C^{10}H^9SX^2$ (Rechn. = 33,89 Proc. C, 5,08 H, 9,04 S), löst sich in Weingeist und Aether und wird durch Hydrothion-Ammoniak sehr leicht reducirt.

5. Wird durch wässriges *Ammoniak* oder *Kali* nicht angegriffen, durch heisses weingeistiges Ammoniak unter Bildung von Salmiak und Bisulfamylenoxydhydrat zerlegt. In entsprechender Weise wirkt weingeistiges Kali unter 100°, während *Natriumalkoholat* und wasserfreies *Bleioxyd*, letzteres auch bei Gegenwart von Wasser Bisulfamylenoxyd erzeugen. Lässt man Amylenbisulfochlorid in bis zum Erstarren concentrirtes und wieder geschmolzenes weingeistiges Kali tropfen, so gehen Amylen und Fusylbisulfid über, denen schwerflüchtige Producte folgen.

6. Durch doppelte Zersetzung erzeugen weingeistiges *Cyankalium* Amylenbithiocyanid, *Schwefelcyankalium* Amylenbithiobithiocyanid; *essigsaures Kali* scheint die Verbindung $C^{10}H^{10},C^4H^3O^4,S^2$ zu bilden. — 7. Bildet beim Vermischen mit in Aether gelöstem *Zinkäthyl* unter Freiwerden von viel Wärme zwei Schichten. Indem man jede derselben für sich mit Wasser behandelt, das aufschwimmende Oel abhebt, das ausgeschiedene Zinkoxyd mit Weingeist abtrennt und beide, Oel und weingeistige Lösung, zusammen verdunstet, bleibt ein bei 240 bis 250° siedendes Product, welches im Mittel 65,36 Proc. C, 11,19 H und 23,72 S hält und Guthrie's *Amylenbisulfäthid* (oder *Oenanthylbisulfid*), $C^{14}H^{15}S^2 = C^{10}H^{10},C^4H^5,S^2$, ist (Rechn. = 64,12 Proc. C, 11,46 H, 24,42 S).

Amylenbisulfochlorid löst sich nicht in *Wasser*, es löst sich in *Weingeist* besonders beim Erwärmen und mischt sich mit *Aether*.

Aus Amylenbisulfochlorid entstehende Verbindungen.

1. * *Amylenbisulfid* (V, 583). — $C^{10}H^{10}S^2$. Man kocht weingeistiges Amylenbisulfochlorid am Rückflusskühler einige Stunden mit Zinkkörnern, destillirt den meisten Weingeist ab und wäscht den Rückstand mit Wasser, wobei sich das Sulfid als aufschwimmendes Oel sammelt. Es wird getrocknet und rectificirt. — Farblose Flüssigkeit von etwa 200° Siedpunkt, 0,907 spec. Gew. bei 13°. Guthrie (*Ann. Pharm.* 121, 115).

			Guthrie.
10 C	60	58,82	58,29
10 H	10	9,80	10,25
2 S	32	31,38	30,60
$C^{10}H^{10}S^2$	102	100,00	99,14

2. * *Fusylbisulfid* (V, 583). — $C^{20}H^{18}S^4 = 2C^{10}H^9,S^4$. Lässt man auf weingeistiges Kali, welches bis zum Erstarren eingedampft und dann geschmolzen ist, Amylenbisulfochlorid tropfen, und erhitzt bis zum schwachen Glühen, so geht ein Oel über, aus welchem sich nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch gebrochene Destillation zwischen 50 und 60° siedendes Amylen und zwischen 110 und 115° übergehendes Fusylbisulfid scheiden lassen.

Farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, 112° Siedpunkt, 0,880 spec. Gew. bei 13°. Wirkt in weingeistiger Lösung nicht auf Bleizucker oder Quecksilberoxyd. — Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether. Guthrie (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 109; *Ann. Pharm.* 123, 285).

			Guthrie.
20 C	120	59,40	59,33
18 H	18	8,92	9,84
4 S	64	31,68	22,29
$C^{20}H^{18}S^4$	202	100,00	98,46

3. * *Bisulfamylenoxydhydrat* (V, 583). — $C^{20}H^{22}S^4O^4 = 2C^{10}H^{10},2(HO^2),S^4$. Bildet sich neben Salmiak beim Erhitzen von Amylenbisulfochlorid mit weingeistigem Ammoniak. — Man leitet durch weingeistiges Amylenbisulfochlorid, welches am Rückflusskühler siedet, mehrere Stunden Ammoniakgas, filtrirt den nach 24 Stunden ausgeschiedenen Salmiak ab, engt das Filtrat ein, vermischt mit Wasser und befreit die abgeschiedene schwere Flüssigkeit von einem kleinen Chlorgehalt durch nochmaliges Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100°, worauf man wieder einengt, mit Wasser (oder bei Gegenwart von Weingeist vollständiger mit wässrigem Ammoniak) fällt, in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdunstet. — Zähe orangegelbe Flüssigkeit von 1,049 spec. Gew. bei 8°. Verkohlt beim Erhitzen mit widrigem Geruch. Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit absolutem Weingeist, Schwefelkohlenstoff und Aether. Guthrie (*Ann. Pharm.* 113, 280).

		Neben Vitriolöl.	Guthrie.
20 C	120	50,42	51,29
22 H	22	9,25	9,14
4 S	64	26,89	27,15
4 O	32	13,44	12,42
$C^{20}H^{22}S^4O^4$	298	100,00	100,00

Guthrie's Formel ist halb so gross.

4. * *Bisulfamylenoxyd* (V, 583). — $C^{20}H^{20}S^4O^2 = 2C^{10}H^{10}, O^2,S^4$. Bildet sich aus Amylenbisulfochlorid beim Einwirken von Natriumalkoholat oder beim Kochen mit Weingeist und überschüssigem Bleioxyd. — Fast farblose zähe Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch und Geschmack, 1,054 spec. Gew. bei 13°. Nicht unzersetzt flüchtig, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Aether, nicht mit Wasser. Guthrie (*Ann. Pharm.* 113, 282).

			Guthrie.	
			a.	b.
20 C	120	54,54	54,92	54,81
20 H	20	9,09	9,03	9,05
4 S	64	29,09	29,24	
2 O	16	7,28	6,81	
$C^{20}H^{20}S^4O^2$	220	100,00	100,00	

a mit Bleioxyd, b mit Natriumalkoholat bereitet. — Guthrie's Formel ist halb so gross.

5. * *Quadrochloramylsulfid* (V, 583). — $C^{10}Cl^4H^7S$. Man sättigt Amylenbisulfochlorid, zuletzt bei 100°, mit trocknem Chlorgase, lässt 12 Stunden stehen, treibt überschüssiges Chlor und Salzsäure durch Kohlensäure bei 100° aus und reinigt durch Waschen mit warmem Wasser, Auflösen in Aether und Verdunsten. — Hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, 1,406 spec. Gew. bei 16°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löst sich in heissem Weingeist, nicht in Wasser und mischt sich mit Aether. Guthrie (*Ann. Pharm.* 116, 244).

			Guthrie.	
10 C	60	26,66	23,66	24,76
7 H	7	3,11	3,83	3,59
4 Cl	142	63,12	64,15	
S	16	7,11	7,89	7,79
$C^{10}Cl^4H^7S$	225	100,00		

Auch diese Formel ist unzweifelhaft zu verdoppeln. Kr.

6. * *Amylenbithiocyanid* (V, 583). — $C^{24}N^2H^{20}S^4 = 2C^{10}H^{10}, Cy^2,S^4$. Bildet sich beim Digeriren von Amylenbisulfochlorid mit weingeistigem Cyankalium. Man beseitigt das ausgeschiedene Chlorkalium, engt ein, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet im Vacuum. — Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. bei 13°. Guthrie (*Ann. Pharm.* 121, 112).

			Guthrie.
24 C	144	56,25	55,65
2 N	28	10,94	
20 H	20	7,81	7,60
4 S	64	25,00	24,66
$C^{20}H^{20}Cy^2S^4$	256	100,00	

Guthrie's Formel ist halb so gross.

7. * *Amylenbithiobithiocyanid* (V, 583). — $C^{24}N^2H^{20}S^8 = 2C^{10}H^{10},2(CyS^2),S^4$. Durch Digestion von Amylenbisulfochlorid mit weingeistigem Schwefelcyankalium zu erhalten. — Flüssigkeit vom 1,16 spec. Gew. bei 13°. Guthrie (*Ann. Pharm.* 121, 112).

			Guthrie.
24 C	144	45,00	44,46
2 N	28	8,75	
20 H	20	6,25	6,54
8 S	128	40,00	39,32
$C^{20}H^{20}Cy^2S^8$	320	100,00	

Guthrie's Formel ist halb so gross.

Salpetrigmylester (V, 583).

$C^{10}H^{11}NO^4 = C^{10}H^{11}O,NO^3$.

Guthrie. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 245; *Ann. Pharm.* 111, 82; *Lieb. Kopp* 1858, 403.

Chapman. *Chem. Soc.* (2) 4, 326; *Krit. Zeitschr.* 9, 569. — *Chem. Soc.* (2) 5, 166; *Krit. Zeitschr.* 10, 244; 10, 734.

Chapman u. M. H. Smith. *Chem. Soc.* (2) 5, 576; *Krit. Zeitschr.* 11, 172.

Bildung. 1. (Zu 2.) Beim Einleiten von Untersalpetersäuregas in Mylalkohol. S. bei diesem. Bunge (*Krit. Zeitschr.* 9, 84). — 2. Beim Destilliren von amylschwefelsaurem Kali mit Salpeter, so leicht und rein darzustellen. Nadler (*Ann. Pharm.* 116, 176). — 3. Beim Einwirken von salpetrigsaurem Silberoxyd auf in Salzsäure gelöstes Amylamin. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 75, 364).

Die beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in warmen Mylalkohol sich ausscheidenden Krystalle sind salpetersaures Ammoniak. Bunge (*Krit. Zeitschr.* 9, 225).

Eigenschaften. Spec. Gew. bei 14°5 = 0,905. Bunge. Siedpunkt 93 bis 96°, Bunge, 98° unter 0,750 M., Chapman, 99° unter 0,756 M. Druck, niedriger bei Gegenwart von Wasser. Guthrie. Zersetzt sich nach Tichborne (*Krit. Zeitschr.* 10, 734) beim Kochen unter Ausgabe von Stickoxydgas, so dass er sich nicht rectificiren lässt. Die Erklärung dieser ohne Zweifel irrigen Angabe sucht Chapman darin, dass Salpetrigmylester viel Stickoxydgas verschluckt und es erst bei längerem Sieden verliert; reiner Salpetrigmylester zersetzt sich auch bei 60-stündigem Erhitzen auf 115° kaum.

Zersetzungen. 1. Der Dampf verpufft bei etwa 260° mit blasser Flamme. Guthrie. — 2. Wird durch *2-fach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* zu Salpetersäure, Baldriansäure und Baldrianmylester

oxydirt. Chapman. — 3. Die unverändert erfolgende Lösung von schmelzendem *Phosphor* in Salpetrigmylester entwickelt bei höherer Temperatur Stickgas, Stickoxyd und -Oxydul, und bildet, indem Wärme frei wird, amylonitrophosphorige Säure. Guthrie. — 4. Wird durch *wasserfreie Phosphorsäure* heftig und bis zur Entzündung angegriffen, tropft man nicht überschüssigen Ester zu erkälteter wasserfreier Phosphorsäure, so wird ohne Gasentwicklung eine braune feste Masse gebildet, welche beim Erhitzen mit Kali Ammoniak und Modergeruch entwickelt; aus dem Rückstande werden durch Destilliren mit Schwefelsäure Essigsäure und Propionsäure erhalten. Chapman. — 5. *Vitriolöl* verkohlt unter Entwicklung von rothen Dämpfen, die erst gegen 100° einwirkende Mischung von Vitriolöl mit 2 Th. Wasser entwickelt schweflige Säure, allen Stickstoff als Stickoxyd, und bildet Baldrianmylester mit Spuren Baldriansäure, Chapman. — 6. Wird durch conc. *Hydriodsäure* unter Ausscheidung Iod, aber ohne Auftreten rother Dämpfe angegriffen, bei Zusatz von Phosphor entstehen Iodmylafer, Stickoxyd und Ammoniak. Chapman. — *Hydrobromsäure* entwickelt rothe Dämpfe und erzeugt Brommylafer, bei Abwesenheit von Wasser wird kein Brom frei. — *Salzsäure* wirkt nur in der Wärme und vollständig nur dann, wenn man den heissen Ester mit Salzsäuregas sättigt, wo bei Gegenwart von Wasser Mylalkohol, Stickoxyd und Chlor, bei Abwesenheit von Wasser auch Chlormylafer und chlorreichere Producte gebildet werden. Chapman u. Smith. — 7. Erhitzt sich beim Einleiten von *Chlorgas* und färbt sich unter Freiwerden von Salzsäure rubinroth, dann olivengrün, endlich blassgrün; erhitzt man bei fortgesetztem Einleiten von Chlor auf 100°, so wird Bichlorsalpetrigmylester erzeugt. Guthrie. — 8. Lässt man zu einem Gemisch von *Zink*, Salpetrigmylester und Weingeist langsam verdünnte *Schwefelsäure* fliessen, bis das Zink gelöst ist, so werden Mylalkohol, schwefelsaures Ammoniak und Salpetrigvinester erzeugt. Guthrie. — 9. Zersetzt sich mit *2-fach-schwefligsaurem Natron* unter Bildung von Stickoxyd und Krystallflocken. Bunge. — 10. Bräunt sich beim Erwärmen mit *salzsaurem Eisenoxydul* unter Bildung von Eisenoxyd und Stickoxyd, *essigsaures Eisenoxydul* bildet auch Ammoniak. Schlagdenhauffen (*N. J. Pharm.* 30, 401; *Lieb. Kopp* 1856, 576).

11. Wässriges *Ammoniak* bewirkt erst bei 130° im zugeschmolzenen Rohr Zerlegung in Mylalkohol, Wasser und Stickgas. — 12. Die anfangs langsame Einwirkung des *Natriums* steigert sich rasch, häufig bis zur Explosion; wird sie durch Vermischen des Salpetrigmylesters mit Aether gemässigt, so werden Natriumamylat und Natron, aber kaum salpetrigsaures Natron gebildet, bei viel Aether und überschüssigem Natrium entweicht Stickgas (*a*), bei conc. Lösung und weniger Natrium auch Stickoxydul (*b*). *a.* $C^{10}H^{11}O,NO^3 + 3Na = C^{10}H^{11}NaO^2 + 2NaO + N$. — *b.* $C^{10}H^{11}O,NO^3 + 2Na = C^{10}H^{11}NaO^2 + NaO + NO$. — 13. *Zink* entwickelt aus kochendem Salpetrigmylester Stickoxydgas und bildet Zinkamylat, $C^{10}H^{11}ZnO^2$, ohne auch in 6 Tagen

den Ester völlig zu zerlegen. — 14. Wird durch conc. wässriges *Chlorzink* schon in der Kälte angegriffen, beim Erhitzen unter reichlicher Entwicklung von Stickgas und Stickoxydgas, Bildung von Mylalkohol (*a*) und Baldrianmylester (*b*). *a.* $2(C^{10}H^{11}O,NO^3) - 2HO = 2C^{10}H^{12}O^2 + NO^2 + N$. — *b.* $2(C^{10}H^{11}O,NO^3) - 2HO = C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3 + NO^2 + N$. Chapman u. Smith.

15. In *Holzgeist* gelöstes *Natrium* erzeugt bei halbstündigem Kochen am Rückflusskühler Methylamyläther und salpetrigsaures Salz. — Entsprechend wirkt *Aethernatron*, während *weingeistiges Kali* nur bei Gegenwart von wenig Wasser Aethylamyläther, bei mehr Wasser meist Mylalkohol bildet. — 16. *Eisessig* mischt sich mit Salpetrigmylester, erst beim Kochen am Rückflusskühler wird Salpetrigsäuregas entwickelt und Essigmylester gebildet. — Auch *Ameisensäure*, welche sich nicht mit dem Ester mischt, wirkt erst beim Kochen, dann aber sehr lebhaft ein, wobei Stickoxydul und Kohlensäure entweichen, Ameisenmylester gebildet wird. $2C^{10}H^{11}O,NO^3 + 4C^2H^2O^4 = 2(C^{10}H^{11}O,C^2HO^3) + 2NO + 4CO^2 + 6HO$. Chapman u. Smith.

Salpetrigmylester löst schmelzenden *Phosphor*. Er löst wenig *Schwefel*, mischt sich mit *Schwefelkohlenstoff*, *Aether*, *Alkoholen* und *Estern* nach allen Verhältnissen, mit *Benzol*, *Naphtalin*, *Paraffin* und anderen *Kohlenwasserstoffen*. Er löst *Fette*, *Oele* und *Fettsäuren*, greift *Kautschuk* und *Guttapercha* an. Guthrie.

Salpetermylester (V, 584).

$C^{10}H^{11}NO^6 = C^{10}H^{11}O,NO^5$.

Chapman u. Smith. *Chem. Soc.* (2) 5, 581; *Krit. Zeitschr.* 11, 174.

Bildet sich beim Erhitzen von Amylenbinitroxyd. Guthrie (*Ann. Pharm.* 119, 86).

Darstellung. Man vermischt 1 Maass Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. mit 2 Maass Vitriolöl und tropft in 150 Cubicc. dieses Gemenges, welche während der Operation auf — 2° erhalten und beständig umgerührt werden, mit Hülfe eines bis nahe an den Boden reichenden Trichters 50 Cubicc. Mylalkohol, wozu 6 bis 8 Minuten nöthig sind. Der Ester scheidet sich ohne andere sichtbare Reaction als aufschwimmende Oelschicht ab und wird durch Abheben, Waschen mit dünner Kalilauge, mit warmem Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt. — Unterlässt man das Rühren nur wenige Sekunden, so entstehen weisse Schaumflecken, auf deren Bildung dann eine heftige Reaction folgt, bei welcher das Product verloren geht. — So werden aus 100 Th. Mylalkohol 144 Th. Salpetermylester erhalten.

Eigenschaften. Von 147 bis 148° Siedpunkt, zeigt bei 7 bis 8° genau das spec. Gew. des Wassers von derselben Temperatur, in der Kälte schwerer, in der Wärme leichter als Wasser. — Der Dampf erzeugt Kopfschmerz.

Zersetzungen u. Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser* und ertheilt dem damit geschüttelten Wasser keinen Geschmack. — Der kochende Ester löst viel *Schwefel*, von dem ein Theil beim Erkalten

krystallisirt. — Er löst *Phosphor*, welche Lösung sich beim Kochen färbt und zersetzt; wird durch *Dreifach-Chlorphosphor* auch bei Siedhitze nicht verändert; löst *Fünffach-Chlorphosphor* in der Hitze und lässt ihn in der Kälte wieder auskrystallisiren, bei anhaltendem Kochen damit tritt Explosion ein. *Chlorphosphorsäure* entwickelt lebhaft Salzsäuregas und erzeugt stinkende chlorhaltige Producte mit wenig einer Base; wasserfreie *Phosphorsäure* zersetzt Salpetermylester schwieriger als Salpetrigmylester. Chapman (*Krit. Zeitschr.* 9,570). — *Vitriolöl, Salpetersäure,* rauchende *Salzsäure* und *Ameisensäure* lösen den Ester nicht, letztere beiden Säuren wirken auch beim Kochen nicht zersetzend; *Eisessig* löst den Ester, aber Eisessig und auch *Oxalsäure* zersetzen ihn beim Kochen nicht. Chapman u. Smith. — Verhält sich gegen *salzsaures* und gegen *essigsaures Eisenoxydul* wie Salpetrigmylester. Schlagdenhauffen.

Natrium wird in Salpetermylester silberglänzend, dann gelb und goldähnlich, beim Erhitzen erzeugt es unter lebhafter Reaction salpetersaures Salz und Natriumamylat, $C^{10}H^{11}NaO^2$. Es wirkt bei Gegenwart von Aether schon in der Kälte heftig ein. — In *Holzgeist* gelöstes *Natrium* wirkt erst in der Hitze, dann aber sehr lebhaft unter Bildung von Methylamyläther und salpetersaurem Salz. *Weingeistiges Kali* erzeugt bei Gegenwart von viel Wasser Mylalkohol, bei weniger Wasser auch Aethylamyläther.

Der Ester löst sich in *Holzgeist, Weingeist, Mylalkohol* und *Benzol.*

* Amylenbinitroxyd (V, 585).

$C^{10}N^2H^{10}O^8 = C^{10}H^{10}X^2$.

Guthrie. *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 35; *Ann. Pharm.* 116, 244; *Lieb. Kopp* 1860, 449. — *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 129; *Ann. Pharm.* 119, 83; *Lieb. Kopp* 1860, 450. — *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 128; *Ann. Pharm.* 121, 116; *Lieb. Kopp* 1861, 664.

Man leitet mit Amylendampf beladene Luft durch kochende rauchende Salpetersäure, bis auf etwa 7 Th. Säure 1 Th. Amylen eingetreten ist, oder man leitet Untersalpetersäuregas in erkältetes Amylen. Die in beiden Fällen entstandenen Krystalle werden durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist, Pressen und Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt.

Lange durchsichtige Säulen oder rectanguläre Tafeln, welche sich bei 95° in ein saures Gas und in eine schwere Flüssigkeit zersetzen.

			Guthrie. Mittel.
10 C	60	37,09	37,23
2 N	28	17,22	17,85
10 H	10	6,18	6,37
8 O	64	39,51	38,55
$C^{10}X^2H^{10}$	162	100,00	100,00

Bildet beim Erhitzen mit *Wasser* salpetrige Säure und ein schweres Oel, welches Salpetermylester hält, auch die weingeistige Lösung wird durch Kochen zersetzt. — Wird durch *Vitriolöl* sogleich verkohlt; beim Erhitzen mit *Aetzkalk* geht eine gewürzhaft riechende Substanz über. — Die warme weingeistige Lösung scheidet mit weingeistigem *Cyankalium* sogleich salpetrigsaures Kali aus und erzeugt Zweifach-Cyanamylen.

Löst sich nicht in *Wasser*, wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist*, in *Aether* und *Schwefelkohlenstoff*, reichlich in *Chloroform* und *Eisessig*.

* *Amylonitrophosphorige Säure* (V, 585). — $C^{20}H^{23}PNO^8$. Bildet sich beim Erhitzen von Salpetrigmylester mit Phosphor, wo bei ein Mal eingeleiteter Einwirkung hinreichend Wärme frei wird, die Reaction, welche unter Entwicklung von Stickgas und Stickoxyden verläuft, zu Ende zu führen. Man setzt die bleibende Flüssigkeit zur Oxydation unverändert gelösten Phosphors mehrere Wochen der Luft aus, erhitzt sie auf 150°, löst den Rückstand in Weingeist und fällt mit Wasser, wo nach wiederholtem Lösen und Fällen und nach dem Trocknen im Vacuum die Säure als hellbraunes Oel bleibt. — Spec. Gew. bei 20° = 1,02, bei 70° gleich dem des Wassers. Zersetzt sich nicht bei 160°, verkohlt bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Amylwasserstoff. — Löst sich nicht in Wasser und wird durch dasselbe nicht zersetzt. Die Säure ist anscheinend zweibasisch, ihr Kalisalz bildet eine gelbe sehr zerfliessliche auch in Weingeist lösliche Masse, welche aus den Metallsalzen zum Gummi zusammenballende Flocken fällt. Guthrie (*Ann. Pharm.* 111, 84).

	Neben Vitriolöl?		Guthrie. Mittel.
20 C	120	47,62	47,55
23 H	23	9,12	9,12
P	31	12,30	12,08
N	14	5,55	6,00
8 O	64	25,41	25,25
$C^{20}H^{23}PNO^8$	252	100,00	100,00

* Methylamyläther (V, 586).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^2H^3O,C^{10}H^{11}O$.

Williamson. *Ann. Pharm.* 81, 80; *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 229; *Lieb. Kopp* 1851, 510.

Wie Aethylamyläther unter Anwendung von Iodformafer zu erhalten. Williamson. Bildet sich beim Kochen von Salpetrigmylester mit in Holzgeist gelöstem Natrium, oder von Salpeterformester mit Natriumamylat. Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 576; *Krit. Zeitschr.* 11, 172). — Siedet bei 92°; Dampfdichte = 3,73 (Rechn. = 3,55).

			Williamson.
12 C	72	70,59	70,24
14 H	14	13,73	13,87
2 O	16	15,68	15,89
$C^2H^3O,C^{10}H^{11}O$	102	100,00	100,00

Ameisenmylester (V, 586). $C^{12}H^{12}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^2HO^3$. — Wird durch Erhitzen von Salpetrigmylester mit Ameisensäure gebildet und siedet, so erhalten, bei 118°. Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 576).

Baldrianformester (V, 587). $C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$. — Spec. Gew. bei 0° = 0,9015. Kopp (*Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 67).

* *Bimethylvaleral* (V, 587). — $C^{14}H^{16}O^4 = C^{10}H^{10}(2C^2H^3)O^4$. Bildet sich neben viel Biamylvaleral beim Erhitzen von 1 Maass Mylaldid mit 2,5 Maass Holzgeist und ½ Maass Eisessig. Man entfernt überschüssigen Holzgeist und Essigsäure durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung, zersetzt den Essigformester durch heisse Natronlauge und rectificirt. — Angenehm riechende Flüssigkeit von 0,852 spec. Gew. bei 10°, 124° Siedpunkt. Alsberg (*Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 486).

* Schwefligtrichlormethylmylester (V, 587).

$C^{12}Cl^3H^{11}S^2O^6 = C^2Cl^3O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$.

Carius. *Ann. Pharm.* 113, 36; *Lieb. Kopp* 1859, 438.

Schwefligsaures Trichlormethylamyl.

Die reichlich erfolgende Lösung des Chlorürs der trichlormethylschwefligen Säure (I, 755) in Mylalkohol entwickelt beim Kochen Salzsäuregas und bildet ein braunes Oel, welches beim Destilliren im raschen Kohlensäurestrom den Ester zugleich mit Mylalkohol übergehen lässt. Man entfernt den Mylalkohol durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 130°, oder indem man mit 2 Maass Weingeist vermischt, den Ester durch das dem Weingeist gleiche Maass Wasser fällt und dieses Lösen und Fällen 3 bis 4 Mal wiederholt.

Farbloses Oel, welches erst beim Erwärmen schwach nach Mylalkohol riecht. Spec. Gew. etwa = 1,104.

			Carius.
12 C	72	26,72	26,96
11 H	11	4,08	4,21
3 Cl	106,5	39,52	38,99
2 S	32	11,87	11,59
6 O	48	17,81	18,25
$C^2Cl^3O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$	269,5	100,00	100,00

Bräunt sich gegen 150°, geräth bei höherer Temperatur ins Sieden, lässt schweflige Säure, übelriechenden Dampf entweichen und Mylalkohol, vielleicht mit Chlorkohlenstoff, übergehen, während Kohle bleibt. — Wird nicht zersetzt durch kochendes *Wasser*, aber bildet mit *weingeistigem Kali* Mylalkohol und neben wenig schwefligsaurem besonders trichlormethylschwefligsaures Salz. — Zerfällt beim Erwärmen mit *Fünffachchlorphosphor* unter Bildung von Chlormylafer, Chlorphosphorsäure und Trichlormethylschwefligchlorür.

Cyanmylafer oder Capronitril (V, 587).

$C^{12}NH^{11} = C^{10}H^{10},C^2NH$.

Bildet sich auch beim Verdunsten von Iodmylafer mit Cyanquecksilber, leichter beim Erhitzen beider. SCHLAGDENHAUFFEN (*Compt. rend.* 47, 740; *Ann. Pharm.* 109, 254). S. auch Cyanamyl oder Amylcyanür.

Darstellung. Man bereitet weingeistiges Cyankalium durch Glühen von Blutlaugensalz und Auskochen des schwarzen Rückstandes mit 4 bis 5 Th. Weingeist und erhitzt diese Lösung mit zur Zersetzung nicht völlig genügendem Iodmylafer, bis eine Probe mit Wasser eine jodfreie Aetherschicht abscheidet, was man durch Verbrennen eines Tropfens am Rande eines umgekehrten Probierrohrs erkennt. Die durch Wasser abgeschiedene Schicht wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 358; *Ann. Pharm.* 105, 295). — WILLIAMSON (*Phil. Mag.* (4) 6, 205; *J. pr. Chem.* 61, 60; *Lieb. Kopp* 1853, 499) und ROSSI wenden Chlormylafer an.

Kocht gegen 155°, WURTZ, bei 154°. ROSSI (*Ann. Pharm.* 133,177). Rechtsdrehend. WURTZ.

Chlortitan-Cyanamyl. — $C^{12}NH^{11},TiCl^2$. Durch directe Vereinigung, wobei sich die Masse erhitzt und bräunt, auch wenn man erkältet. — Krystallisch. Hält 12,10 Proc. Titan (Rechn. = 12,95 Proc. Ti). HENKE.

In gleicher Weise werden *Fünffach-Chlorantimon-Cyanamyl*, $C^{12}NH^{11},SbCl^5$, mit 32,06 Proc. Antimon (Rechn. = 31,95 Proc. Sb), und *Zweifach-Chlorzinn-Cyanamyl*, $C^{12}NH^{11},SnCl^2$, letzteres in dunklen nicht sublimirbaren Krystallen mit 26,05 Proc. Zinn (Rechn. = 25,66 Proc. Sn) erhalten. HENKE (*Ann. Pharm.* 106, 284).

* *Hydrocyan-Amylen* oder *Cyanpseudomylafer* (V, 588). — $C^{10}H^{10},HCy$. Bildet sich beim Einleiten von Blausäure in Amylen, auch leicht beim Zusammenbringen von Hydrochlor-, Hydrobrom-, oder Hydriod-Amylen mit Cyanblei, Cyanquecksilber oder anderen Cyanmetallen. — Bildet mit Kalilauge Isocapronsäure. MARKOWNIKOFF (*Krit. Zeitschr.* 9, 502).

* Cyanamyl oder Amylcyanür (V, 588).

$C^{12}NH^{11} = C^{10}H^{11},Cy$.

A. W. HOFMANN. *Compt. rend.* 65, 335, 389, 448; *Krit. Zeitschr.* 10, 662.

Vom Cyanmylafer oder Capronitril zu unterscheiden, HOFMANN gebraucht seit Entdeckung der hier behandelten Verbindung den Namen Capronitril für die ältere, den Namen Amylcyanür für die neu (1867) entdeckte der beiden isomeren Verbindungen.

Destillirt man ein Gemisch von Amylamin, Chloroform und weingeistigem Kali und scheidet aus dem Destillat Weingeist und Wasser durch gebrochene Destillation, so geht bei höherer Temperatur Amylcyanür über, welches man durch Behandeln mit wässriger

Oxalsäure von Amylamin trennt, mit Kalihydrat trocknet und rectificirt. Bildung: $C^{10}NH^{13} + C^2HCl^3 = C^{12}NH^{11} + 3HCl$. — Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenproduct bei der Destillation von amylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, und hauptsächlich, neben als Zersetzungsproducte auftretender Blausäure und Amylen, beim Erhitzen von Iodmylafer mit Cyansilber, wobei zunächst Cyansilber-Cyanamylen, $AgCy,C^{10}H^{11}Cy$, erzeugt wird.

Durchsichtige farblose Flüssigkeit von sehr heftigem Geruch nach Blausäure und Mylalkohol. Leichter als Wasser. Siedet bei 137°, der Dampf wirkt erstickend wie Blausäure und erzeugt auf der Zunge sehr bitteren Geschmack.

Wird durch *Säuren* sehr heftig zersetzt, selbst durch angesäuertes Wasser beim Kochen, wobei Ameisensäure und Amylamin entstehen. — Wird durch *Alkalien* wenig angegriffen. — Löst sich nicht in *Wasser*, aber in *Weingeist* und *Aether*.

* Zweifach-Cyanamylen (V, 588).

$C^{14}N^2H^{10} = C^{10}H^{10},Cy^2$.

Guthrie. *Ann. Pharm.* 121, 116.

Amylenbicyanid. — Aus in warmem Weingeist gelöstem Amylenbinitroxyd scheidet weingeistiges Cyankalium salpetrigsaures Kali, während im Filtrat Zweifach-Cyanamylen gelöst bleibt. Man verdunstet bei 60°, wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen Wasser und trocknet neben Vitriolöl.

Die rückbleibende Flüssigkeit ist fünffach-gewässertes Zweifachcyanamylen, welches das Wasser nicht neben Vitriolöl aber beim Erhitzen abgiebt.

			Guthrie.
14 C	84	50,30	51,26
2 N	28	16,77	16,00
15 H	15	8,98	9,16
5 O	40	23,95	23,58
$C^{10}H^{10}Cy^2 + 5Aq$	167	100,00	100,00

* *Cyansäuremylester* (V, 588). — $C^{12}NH^{11}O = C^{10}H^{11}O,CyO$. Wird durch Destillation von 2 Th. amylschwefelsaurem mit 1 Th. cyansaurem Kali erhalten und bildet den gegen 100° siedenden flüssigen Antheil des Destillats. — Löst sich in wässrigem Ammoniak zu Amylharnstoff (V, 620); wird durch Kalilauge in Kohlensäure und Amylamin (V, 613) zerlegt. Wurtz (*Instit.* 1849, 258; *Lieb. Kopp* 1849, 428). Bei der Zersetzung des (mit Cyanurmylester gemengten) Cyansäuremylesters mit Kali werden auch Mylalkohol und ausser Amylamin Biamylamin und Triamylamin gebildet. Silva (*Compt. rend.* 64, 1299; *Krit. Zeitschr.* 10, 457).

* *Cyansaures Amylen* oder *Cyansäurepseudomylester* (V, 588). — $C^{12}NH^{11}O^2 = C^{10}H^{10},CyHO^2$. Das durch Behandeln von cyan-

saurem Silberoxyd mit Hydriod-Amylen (welche Körper schon bei 0° heftig auf einander wirken) erhaltene heftig riechende Destillat zeigt einen von 60 bis zu 210° steigenden Siedpunkt, lässt bei der gebrochenen Destillation zu Anfang Amylen, gegen Ende Krystalle (wohl von Cyanursäure) übergehen. Auch der mittlere zwischen 100 und 120° siedende Antheil besitzt nicht die Zusammensetzung des cyansauren Amylens, aber zeigt seinen Gehalt an dieser Verbindung durch Bildung von Pseudoamylharnstoff mit Ammoniak, von Pseudobiamylharnstoff mit Wasser oder Kalilauge. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* 4) 3, 151; *Ann. Pharm.* 139, 327).

		Von 100 bis 115° siedend.		Wurtz.
12	C	72	63,71	63,32
	N	14	12,40	9,40
11	H	11	9,73	10,10
2	O	16	14,16	17,18
$C^{10}H^{10},CyHO^2$		113	100,00	100,00

* Cyanvaleryl (V, 588).

$C^{12}NH^9O^2 = C^{10}H^9O^2,Cy$.

Hübner u. Cunze. *Ann. Pharm.* 131, 74; *Lieb. Kopp* 1864, 337.

Valeriansäurecyanid.

Bildet sich bei mässiger Wärme aus Chlorvaleryl und Cyansilber, rascher beim Erhitzen auf 110° und wird durch Abdestilliren vom Chlorsilber gesondert. — Beim Erwärmen von Cyanphosphor mit Baldriansäure? S. bei Baldriansäure.

Farblose dicke Flüssigkeit von Selleriegeruch, 145 bis 150° Siedpunkt. Leichter als Wasser, zerfällt in Berührung damit langsam, rascher mit Kalilauge in Cyankalium und baldriansaures Kali.

				Hübner u. Cunze.
12	C	72	64,87	65,1
	N	14	12,61	12,2
9	H	9	8,11	8,9
2	O	16	14,41	13,8
$C^{10}H^9O^2,Cy$		111	100,00	100,0

Schwefelcyanmylafer (V, 588). — $C^{10}H^{10},C^2NHS^2$. Bildet sich beim Erhitzen von Iodmylafer mit Schwefelcyanmetallen auf 100 bis 160°. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 48, 331; *Ann. Pharm.* 110, 256).

* Aethylamyläther (V, 589).

$C^{14}H^{16}O^2 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$.

Williamson. *Ann. Pharm.* 77, 41; 81, 81; *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 229; *Lieb. Kopp* 1851, 510.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Iodvinafer auf Natriumamylat, von Iodmylafer oder Chlormylafer auf Natriumäthylat oder weingeistiges Kali. Williamson. Bei der Einwirkung von Chlormylafer auf

weingeistiges Kali entsteht auch etwas Amylen. Reboul u. Truchot (*Compt. rend.* 64, 1243). — 2. Beim Erhitzen von Iodvinafer mit Mylalkohol oder von Iodmylafer mit Weingeist. Friedel u. Crafts (*Compt. rend.* 57, 986; *Ann. Pharm.* 131, 55). — 3. Beim Kochen von Salpetrig- oder Salpetermylester mit in Weingeist gelöstem Natrium, auch mit conc. weingeistigem Kali. Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 576). — 4. Beim Erhitzen von Weingeist mit Amylschwefelsäure, oder beim Destilliren von Vitriolöl mit einem Gemenge von Weingeist und Fuselöl wie zur Darstellung von Vinäther. Williamson. Der so entstandene Aethylamyläther ist nur schwierig vom gleichzeitig gebildeten Vinäther und Myläther zu sondern. Guthrie.

Darstellung. Man kocht Mylalkohol mit Kalihydrat, vermischt die beim Erkalten erstarrte Masse mit Iodvinafer, wobei sie warm und flüssig wird, und erhitzt einige Stunden am Rückflusskühler. Durch Abgiessen vom ausgeschiedenen Iodkalium und Rectificiren wird der Aether erhalten, $^2/_3$ vom Mylalkohol betragend. Guthrie (*Phil. Mag.* (4) 14, 186; *Ann. Pharm.* 105, 37).

Eigenschaften. Spec. Gew. bei $14^0{,}7$ = 0,8036, verglichen mit Wasser von 4^0, Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52; *Lieb. Kopp* 1860, 7); 0,764 bei 18^0. Reboul u. Truchot (*Compt. rend.* 44, 1243). Siedpunkt 112^0 Williamson, 113^0 Favre u. Silbermann (*Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 91), 111 bis 113^0 Guthrie, 110 bis 113^0. Friedel u. Crafts. Dampfdichte = 4,042 (Rechn. = 4,03). Williamson.

			Williamson.	Guthrie.	Friedel u. Crafts.	
14 C	84	72,41	72,42	71,66	72,55	
16 H	16	13,79	13,99	14,27	14,22	
2 O	16	13,80	13,59	14,07	13,23	
$C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$	116	100,00	100,00	100,00	100,00	

Das von Balard (und Favre u. Silbermann) als Myläther (V, 543) beschriebene Product ist Aethylamyläther. Williamson.

Wird durch *Iodphosphor* zu Iodvinafer und Iodmylafer zerlegt. Guthrie. Entsprechend wirkt conc. *Hydrobromsäure*. Reboul u. Truchot.

* Aethylpseudoamyläther (V, 589).

$C^{14}H^{16}O^2 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$.

Reboul u. Truchot. *Compt. rend.* 64, 1243; *Krit. Zeitschr.* 10, 438; *Ann. Pharm.* 144, 241.

Amylenäthylat. — Bildet sich beim Erhitzen von Hydrobromamylen mit überschüssigem weingeistigen Kali neben dem als Hauptproduct auftretenden Amylen und wird durch Waschen mit Wasser und Rectificiren, zuletzt über Natrium, gesondert.

Siedet bei 102 bis 103^0 unter 0,742 M. Druck, also einige Grade niedriger als der isomere Aethylamyläther. Spec. Gew. = 0,759 bei 21^0. — Bildet beim Erhitzen mit Hydrobrom Bromvinafer und Hydrobromamylen.

		Reboul u. Truchot. Mittel.	
14 C	84	72,41	72,55
16 H	16	13,79	13,95
2 O	16	13,80	13,50
$C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$	116	100,00	100,00

* Drittel-Borvinmylester (V, 589).

Schiff. *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 191.

Borsäure vermag sich, ausser mit 1 oder 3 Atomen Aethyloxyd oder Amyloxyd, auch gleichzeitig mit 1 At. Aethyloxyd und 2 At. Amyloxyd, oder umgekehrt mit 2 At. Aethyloxyd und 1 At. Amyloxyd zu Doppelestern zu vereinigen. Diese Verbindungen entstehen in folg. Weise.

1. Ein Gemenge von 200 Gr. Einfach-Borvinester mit 300 Gr. Mylalkohol erwärmt sich unter Abscheidung von Borsäure und liefert, wenn man die Reaction durch 10-stündiges Kochen am Rückflusskühler vervollständigt und die in der Kälte auskrystallisirte Borsäure entfernt hat, bei der gebrochenen Destillation Weingeist, Drittel-Borvinester, Drittel-Bormylester und zwei Doppelester, während im Rückstande wenig Einfach-Bormylester bleibt. Es sind:

a. *Drittel-Borvinbimylester oder Aethylbiamylborat* von 0,876 spec. Gew. bei 0°, 0,852 bei 28°, zwischen 210 und 215° übergehend;

b. *Drittel-Borbivinmylester oder Amylbiäthylborat* von 0,858 spec. Gew. bei 26°, 173 bis 175° Siedpunkt.

Aethylbiamylborat.			Schiff.	Amylbiäthylborat.			Schiff.
C^4H^5	29	12,6		$2C^4H^5$	58	30,8	
$2C^{10}H^{11}$	142	61,7	61,8	$C^{10}H^{11}$	71	37,8	49,5
B	11	4,8	4,9	B	11	5,9	6,05
6 O	48	20,9		6 O	48	25,5	
$C^4H^5O,2C^{10}H^{11}O,BO^3$	230	100,0		$2C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,BO^3$	188	100,0	

Diese Doppelester werden durch überschüssigen Mylalkohol bei 160 bis 180° unter Abscheidung von Weingeist meist in Drittel-Bormylester verwandelt.

2. Erhitzt man ein Gemenge von Drittel-Borvinester mit seinem Maass Mylalkohol 90 Stunden auf 180°, so lässt die Flüssigkeit bei der gebrochenen Destillation nacheinander Weingeist, Drittel-Borvinester, etwas Mylalkohol und beide Doppelester, dann noch Drittel-Bormylester übergehen, während Einfach-Borvinester und Einfach-Bormylester zurückbleiben. Bei Ueberschuss von Mylalkohol wird als Hauptproduct Drittel-Bormylester erhalten.

3. Drittel-Borvinester und Drittel-Bormylester, welche man 100 Stunden auf 200° erhitzt, bilden durch theilweisen Austausch ihrer Alkoholradicale gleichfalls beide Doppelester.

4. Schiff's Triborvinester, C^4H^5O,B^3O^9 [welcher sich neben Drittel-Borvinester bei der Destillation von Einfach-Borvinester nach der Gleichung $4(C^4H^5O,BO^3) = 3C^4H^5O,BO^3 + C^4H^5O,B^3O^9$ bildet], bildet, wenn er mit gleichviel Mylalkohol 2 Tage auf 200° erhitzt wird, ausser Borsäurehydraten, Drittel-Borvinester und Drittel-Bormylester auch Aethylbiamylborat und andere Ester.

* Schwefeläthylamyl (V, 589).

$C^{14}H^{16}S^2 = C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2$.

Carius. *Ann. Pharm.* 119, 313; *Lieb. Kopp* 1861, 594. — *Ann. Pharm.* 120, 61; *Lieb. Kopp* 1861, 595.

Saytzeff. *Ann. Pharm.* 139, 361; *Krit. Zeitschr.* 9, 66. — *Ann. Pharm.* 144, 145; *Krit. Zeitschr.* 10, 359.

Aethylamylsulfid.

1. Man erhitzt Bisulfophosphorsäure-Vinester (*Suppl.* 235) mit Mylalkohol auf 150°, wodurch eine saure glasartige Masse, schwefel- und phosphorhaltige Säuren haltend, und Schwefeläthylamyl als darüber stehende Flüssigkeit gebildet werden. $3C^4H^5,PO^4S^4 + C^{10}H^{12}O^2 = C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2 + 2C^4H^5,H,PO^6S^2$. Der aus letzterer zwischen 120 und 140° übergehende Antheil wird durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser von Mylalkohol befreit. Carius. — 2. Man sättigt in absolutem Weingeist gelöstes Kalihydrat zur Hälfte mit Hydrothion und erhitzt diese Lösung mit Iodmylafer. Das erzeugte Schwefeläthylamyl wird vom Iodkalium geschieden und durch gebrochene Destillation gereinigt. Carius.

Farblose Flüssigkeit von 132 bis 133°5 Siedpunkt bei 0,758 Meter Druck. Dampfdichte = 4,49 (Rechn. = 4,56). Durch Salpetersäure wird amylschweflige Säure erzeugt. Carius.

Eine gleich zusammengesetzte Verbindung, aber von Knoblauchgeruch, 158 bis 159° Siedpunkt und 0,852 spec. Gew. bei 0° wird durch Einwirkung von Natriumamylmercaptid, $C^{10}H^{11}NaS^2$, auf Iodvinafer erhalten. Sie löst sich nicht in Wasser, wird durch rauchende Salpetersäure zu Aethylamylschwefeloxyd, und bildet beim Erhitzen mit Iodformafer Krystalle von *Iodtrimethylsulfin*, $3C^2H^3,S^2J$, auch Iodvinafer und Iodmylafer. Saytzeff.

			Carius. Mittel.	Saytzeff.
14 C	84	63,63	63,48	63,40
16 H	16	12,12	12,34	12,21
2 S	32	24,25	24,19	24,46
$C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2$	132	100,00	100,01	100,07

Aus der weingeistigen Lösung des Schwefeläthylamyls fällt *Chlorquecksilber* weissen Niederschlag. Carius.

Iodquecksilber-Schwefeläthylamyl. — Man versetzt die Lösung von Mercaptum-Quecksilber (IV, 670) in absolutem Weingeist mit Iodmylafer und erhitzt einige Stunden, wobei man, falls sich ein Oel

abscheidet, die darüberstehende Flüssigkeit mit Weingeist verdünnt und weiter kocht. Beim Erkalten und Verdunsten werden gelbe Krystallblättchen erhalten, welche leicht schmelzen, sich beim Erhitzen zersetzen und sich reichlich in kochendem Weingeist lösen. Carius.

			Carius.
$C^{14}H^{16}Hg$	200	55,72	
2 S	32	8,91	8,77
J	127	35,37	35,47
$C^{14}H^{16}S^2,HgJ$	359	100,00	

* Aethylamylschwefeloxyd (V, 589).

$C^{14}H^{16}S^2O^2 = C^4H^5,C^{10}H^{11},S^2O^2$.

Saytzeff. *Ann. Pharm.* 139, 361; *Krit. Zeitschr.* 9, 66.

Wird durch Oxydation von Schwefeläthylamyl mit Salpetersäure wie Bibutylschwefeloxyd (*Suppl.* 817) erhalten.

Dicke gelbe Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallisch erstarrt. Zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserbade. Wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Schwefeläthylamyl reducirt. — Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

			Saytzeff.
14 C	84	56,75	56,71
16 H	16	10,81	10,95
2 S	32	21,63	21,67
2 O	16	10,81	10,67
$C^{14}H^{16}S^2O^2$	148	100,00	100,00

* Schwefligvinmylester (V, 589).

$C^{14}H^{16}S^2O^6 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$.

Carius. *Ann. Pharm.* 111, 100; *Lieb. Kopp* 1859, 87.

Schwefligs. Amyl-Aethyläther. — Wird aus schwefligsaurem Chlorvinafer (*Suppl.* 246) und Mylalkohol oder Natrium-Mylalkoholat wie Schwefligformevinester (*Suppl.* 207) dargestellt, aber ist nicht durch Destilliren, sondern durch Erhitzen im Kohlensäurestrom vom Mylalkohol zu befreien.

Gelbes Oel, welches bei 210° unter Zersetzung und Ausscheidung von Kohle kocht.

			Carius.
14 C	84	46,66	46,77
16 H	16	8,89	8,97
2 S	32	17,77	17,68
6 O	48	26,68	26,58
$C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,S^2O^4$	180	100,00	100,00

* Kieselvinmylester (V, 589).

Friedel u. Crafts. *Ann. Chim. Phys.* (4) 9, 5; Ausz. *Krit. Zeitschr.* 9, 676; über Kieseltrivinmylester: *Par. Soc. Bull.* 5, 174; *Compt. rend.* 56, 590; *Ann. Pharm.* 127, 28; *Lieb. Kopp* 1863, 479.

1. *Kieseltrivinmylester. Ether amyltriéthylique.* $C^{22}H^{26}Si^2O^8 = 3C^4H^5, C^{10}H^{11}, Si^2O^8$. — Bildet sich unter Freiwerden von Salzsäure beim Destilliren von Kieseltrivinmonochlorhydrin (*Suppl.* 250) mit Mylalkohol und geht zwischen 216 und 225° über. Auch bei öfterem Destilliren oder bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° von Fuselöl mit Kieselvinester werden Weingeist und dieser, sowie die folgenden Kieselvinmylester, endlich Kieselmylester gebildet.

Farbloses Oel von schwachem Fuselgeruch, welches sich bei öfterem Destilliren unter Bildung von Kieselbivinbimylester und Kieselvinester zersetzt. $2(3C^4H^5, C^{10}H^{11}, Si^2O^8) = 2C^4H^5, 2C^{10}H^{11}, Si^2O^8 + 4C^4H^5, Si^2O^8$. — Wird durch weingeistiges Ammoniak schwierig zersetzt.

			Friedel u. Crafts. Mittel.
22 C	132	52,80	52,74
26 H	26	10,40	10,26
2 Si	28	11,20	11,10
8 O	64	25,60	25,90
$3C^4H^5, C^{10}H^{11}, Si^2O^8$	250	100,00	100,00

2. *Kieselbivinbimylester. Silicate mixte diéthyldiamylique.* $C^{28}H^{32}Si^2O^8 = 2C^4H^5, 2C^{10}H^{11}, Si^2O^8$. — Bildet sich beim Einwirken von Kieselbivinbichlorhydrin, $2C^4H^5, Cl^2, Si^2O^4$, auf Fuselöl und siedet zwischen 245 und 250°.

			Friedel u. Crafts.
28 C	168	57,53	57,89
32 H	32	10,96	10,99
4 Si	28	9,59	9,15
8 O	64	21,92	21,97
$2C^4H^5, 2C^{10}H^{11}, Si^2O^8$	292	100,00	100,00

3. *Kieselvintrimylester.* $C^{34}H^{38}Si^2O^8 = C^4H^5, 3C^{10}H^{11}, Si^2O^8$. Durch Einwirken von Kieselvintrichlorhydrin, C^4H^5, Cl^3, Si^2O^2, auf Fuselöl. Kocht bei 280 bis 285°. Spec. Gew. bei 0° = 0,913.

			Friedel u. Crafts.
34 C	204	61,08	60,51
38 H	38	11,37	11,18
2 Si	28	8,38	8,47
8 O	64	19,17	19,84
$C^4H^5, 3C^{10}H^{11}, Si^2O^8$	334	100,00	100,00

4. *Kieselbiformbimylester. Silicate diméthyl-diamylique.* $C^{24}H^{28}Si^2O^8 = 2C^2H^3, 2C^{10}H^{11}, Si^2O^8$. — Wird durch Einwirken von 3 Th. Kieseltriformmonochlorhydrin, $3C^2H^3, Cl, Si^2O^6$ (Kieselbiformbichlorhydrin, $2C^2H^3, Cl^2, Si^2O^4$? Kr.) auf 2 Th. Fuselöl erhalten. Kocht zwischen 225 und

235°. Wird durch weingeistiges Ammoniak nur theilweis, vollständig durch weingeistiges Kali zerlegt.

			Friedel u. Crafts.
24 C	144	54,54	53,76
28 H	28	10,61	10,89
2 Si	28	10,61	10,64
8 O	64	24,24	24,71
$2C^2H^3,2C^{10}H^{11},Si^2O^8$	264	100,00	100,00

Essigmylester (V, 589).

$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.

Durch Einwirken von essigsaurem Silberoxyd auf Iodmylafer zu erhalten, welche Reaction sich erst bei 100° vollendet. Wurtz. — Bildet sich beim Erhitzen von Mylalkohol mit Essigvinester, wie andererseits in einem Gemenge von Essigmylester und Weingeist sich Essigvinester erzeugt. Friedel u. Crafts (*Par. Soc. Bull.* (2) 2,104).

Corr. Siedpunkt 137°3 bis 137°9 bei 0,745 M. Druck, Kopp, 136 bis 138°, Friedel u. Crafts (*Ann. Pharm.* 133, 208). Cahours giebt auch neuerdings (*Compt. rend.* 56, 900; *Ann. Pharm.* 128, 70) 125° als Siedpunkt an. — Dampfdichte bei 148° = 4,602 (Rechn. = 4,558). Cahours. Spec. Gew. 0,8692 bei 15°, 0,8837 bei 0°. Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 33). — Wird durch Erhitzen mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu Baldriansäure und Essigsäure oxydirt. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 171). — Dreifach-Chlorphosphor bildet Chloracetyl, Chlormylafer und phosphorige Säure. Schlagdenhauffen (*N. J. Pharm.* 30, 401; *Lieb. Kopp* 1856, 576).

* Essigpseudomylester oder Essigsaures Amylen (V, 589).

$C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.

Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 149.

Bildet sich beim Vermischen von Hydriod-Amylen mit in Aether vertheiltem essigsauren Silberoxyd, welche Reaction sich schon bei 0° vollendet. Man destillirt, neutralisirt den über 100° übergehenden Antheil mit kohlensaurem Natron, entwässert und rectificirt. — Wird auch in kleiner Menge beim Erhitzen von Amylenhydrat mit Essigsäure gebildet.

Farblose leichte Flüssigkeit, welche verschieden vom Essigmylester riecht. Siedpunkt = 125°. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 200° in Essigsäure und Amylen, beim Kochen mit Kalilauge in Amylen, essigsaures Salz und Amylenhydrat.

			Wurtz. Mittel.
14 C	84	64,61	64,91
14 H	14	10,76	11,09
4 O	32	24,63	24,00
$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$	130	100,00	100,00

* Monobromessigmylester (V, 589).

$C^{14}H^{13}BrO^4 = C^{10}H^{11}O,C^4BrH^2O^3$.

Perkin u. Duppa. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22; *Ann. Pharm.* 108, 106.

Wird durch Erhitzen von Mylalkohol mit überschüssiger Monobromessigsäure als farbloses Oel erhalten, welches bei 207° unter theilweiser Zersetzung siedet, in der Kälte angenehm, beim Erwärmen stark reizend riecht.

			Perkin u. Duppa.
14 C	84	40,19	40,08
13 H	13	6,22	6,41
Br	80	38,22	
4 O	32	15,37	
$C^{10}H^{11}O,C^4BrH^2O^3$	209	100,00	

* Bibromessigmylester (V, 589).

$C^{14}Br^2H^{12}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^4Br^2HO^3$.

Perkin u. Duppa. *Compt. rend.* 47, 1017; *Ann. Pharm.* 110, 115.

Wird durch Erhitzen von Bibromessigsäure mit Mylalkohol als schweres gewürzhaft riechendes Oel erhalten.

* Essigamylglycolester (V, 590).

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 462.

Durch Einwirken von essigsaurem Silberoxyd auf Zweifach-Bromamylen (s. bei Amylglycol) wird eine in Wasser unlösliche, über 200° siedende, farblose neutrale Flüssigkeit erhalten, welche sich mit Kalihydrat in Amylglycol und essigsaures Salz zerlegt. Da von letzterem 1½ At. auf 1 At. Amylglycol erhalten werden, so ist sie als ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Essigamylglycolester zu betrachten.

	Einfach.		Wurtz.	Zweifach.		
14 C	84	57,53	56,73 bis 57,18	18 C	108	57,44
14 H	14	9,59	9,23 „ 9,02	16 H	16	8,51
6 O	48	32,88		8 O	64	35,05
$C^{10}H^{10}O^2,HO,C^4H^3O^3$	146	100,00		$C^{10}H^{10}O^2,2C^4H^3O^3$	188	100,00

Baldrianvinester oder Isopropacetvinester (V, 590).

$C^{14}H^{14}O^4 = C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 5, 108.

Der Vinester der Isopropacetsäure (*Suppl.* 1053) bildet sich neben Isopropacetonkohlenvinester beim Einwirken von Iodisopropylafer auf Natrium-Essigvinester (*S. Suppl.* 602).

Farbloses Oel vom Geruch des Baldrianvinesters. Spec. Gew. 0,8882 bei 0° und 0,8716 bei 18°; Siedpunkt 134 bis 135° bei 0,758 M. Druck. Dampfdichte = 4,64 (Rechn. = 4,49). Optisch inactiv. Durch weingeistiges Kali zerlegbar. — Löst sich kaum in Wasser, aber in Weingeist und Aether. Frankland u. Duppa.

		Frankland u. Duppa. Mittel.	
14 C	84	64,62	64,70
14 H	14	10,77	10,97
4 O	32	24,61	24,33
$C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$	130	100,00	100,00

Spec. Gew. des Baldrianvinesters bei $13^0$5 = 0,870, Siedpunkt = $131^0$5. Delffs (*Lieb. Kopp* 1854, 26). Mit Baldriansäure aus Delphinöl bereitet: spec. Gew. 0,869 bei 14^0, Siedpunkt 133 bis 134^0. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 253).

Baldrianvinester, welchen man mit seinem Maass Aether verdünnt und mit *Natrium,* zuletzt in der Wärme, behandelt, löst Natrium unter geringer Gasentwicklung, wobei sich ein weisses Salz und eine nach dem Abdestilliren des Aethers halbfeste Masse bildet. Vermischt man mit Wasser, so gehen Salze der Aethylvaleriansäure und Bivalerylenbivaleriansäure in Lösung, während sich ein Oel erhebt.

Das Oel hält Weingeist und Baldrianvinester, welche unter 140^0 übergehen, ferner *a.* einen zwischen 180 und 190^0 siedenden Antheil, welcher nach dem Entsäuern mit Natronlauge 82,8 Proc. C, 11,7 H hält, der Formel $C^{20}H^{17}O$ entsprechend; — *b.* zwischen 200 und 210^0 siedendes *Aethylamylvaleral,* $C^{24}H^{26}O^4 = C^{10}H^{10}(C^4H^5,C^{10}H^{11})O^4$, von 0,875 spec. Gew. bei 13^0, mit 71,2 Proc. C, 12,4 H (Rechn. = 71,8 Proc. C, 12,3 H); — *c.* bei 240 bis 260^0 übergehendes Product, aus dem sich beim Stehen lange Nadeln scheiden. Diese zeigen nach dem Aufsaugen des flüssigen Theils 65^0 Schmelzpunkt, halten 67,2 Proc. C, 12,3 H und sind nach Greiner $C^{44}H^{48}O^{10}$ (Rechn. = 67,3 Proc. C, 12,3 H). Sie sind nicht ohne Zersetzung destillirbar und lösen sich in Aether und Weingeist; — *d.* zwischen 250 und 300^0 siedendes braungelbes Oel, welches die Hauptmenge beträgt. Es ist braungelb, dickflüssig, mit Aether und Weingeist mischbar, hält in dem zwischen 250 und 270^0 siedenden Antheil 76,4 Proc. C, 11,4 H, in dem bei 270 bis 300^0 siedenden 78,2 Proc. C, 11,5 H, und ist nach Greiner einerlei mit einem von Borodin aus Mylaldehyd durch Natrium erzeugten Product $C^{20}H^{18}O^2$. Greiner (*Jenaer Zeitschr.* 3, 41; *N. Br. Arch.* 130, 66).

Wanklyn (*Chem. Soc.* (2) 2, 371; *Lieb. Kopp* 1864, 461) erhielt aus Baldrianvinester durch Natrium ein Oel mit 71,50 Proc. C, 11,35 H, 17,15 O, welches er als *Valeryl,* $C^{20}H^{18}O^4$, betrachtet.

* Aethomethoxalvinester (V, 590).

$C^{14}H^{16}O^6 = C^4H^5O,C^{10}H^9O^5$.

Frankland u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 83; *Ann. Pharm.* 135, 36; *Krit. Zeitschr.* 1865, 483; *Lieb. Kopp* 1865, 380. — *Ann. Pharm.* 136, 9.

Bildung. Beim Einwirken von Zink auf ein Gemenge von Oxalvinester mit Iodformafer und Iodvinafer nach gleichen Atomen. *S. Biäthoxalvinester.*

Man digerirt am Rückflusskühler bei Luftabschluss und 35 bis 40^0 ein Gemenge von Oxalvinester, Iodvinafer und Iodformafer mit viel überschüssigem Zink mehrere Tage oder bis die aufschwimmende Flüssigkeit zum Oel wird und beim Erkalten krystallisch erstarrt. Man zerlegt die Krystalle mit Wasser und scheidet den erzeugten Ester durch Abdestilliren, Ausschütteln mit Aether

und Aussondern des bei 165°5 siedenden Antheils. Im Rückstande bleibt ausser Zinkoxydhydrat etwas äthomethoxalsaures Zinkoxyd. Frankland u. Duppa. Der Ester wird nicht von constantem Siedpunkt erhalten, da er nicht vom Biäthyloxalvinester zu trennen ist. Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 296).

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Aethergeruch. Spec. Gew. = 0,9768 bei 13°, Siedpunkt = 165°5; Dampfdichte = 4,98 (Rechn. = 5,04).

Wird schon durch kalte *Kalilauge* oder durch kaltes *Barytwasser* in Weingeist und äthomethoxalsaures Salz zersetzt. — Bildet mit *Dreifach-Chlorphosphor* Salzsäure, phosphorige Säure und Methylcrotonvinester. $3(C^4H^5O, C^{10}H^9O^5) + PCl^3 = 3(C^4H^5O, C^{10}H^7O^3) + PH^6O^3 + 3HCl$.

Löst sich in *Wasser, Weingeist* und *Aether.*

* *Biamylacetal* (V, 590). — $C^{24}H^{26}O^4 = C^4H^4(2C^{10}H^{11})O^4$. Bildet sich beim Erhitzen von 1 Maass Aldehyd mit 5 Maass Mylalkohol und 1 Maass Eisessig auf 80°, reichlicher wenn man das Gemisch von Aldehyd und Mylalkohol mit trocknem Schwefligsäuregas sättigt. — Von angenehmem Birnengeruch, 0,8347 spec. Gew. bei 15°. Corr. Siedpunkt = 210°8. Löst sich nicht in Wasser. Alsberg (*Jenaer medic. Zeitschr.* 1,152; *Lieb. Kopp* 1864, 585).

* *Biäthylvaleral* (V, 590). $C^{18}H^{20}O^4 = C^{10}H^{10}(2C^4H^5)O^4$. — Wird durch Erhitzen von 1 Maass Mylaldehyd mit 4 Maass Weingeist und 1 Maass Eisessig erhalten. — Riecht angenehm nach Obst. Siedpunkt 158°2; spec. Gew. bei 12° = 0,835. Alsberg (*Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 485).

* Biacetvaleral (V, 590).

$C^{18}H^{16}O^8 = C^{10}H^{10}(2C^4H^3O^2)O^4$.

Guthrie u. Kolbe. *Ann. Pharm.* 109, 296; *Répert. chim. pure* 1, 384; *Lieb. Kopp* 1859, 364.

Essigsaures Valeral. — Wird durch 8-stündiges Erhitzen von Mylaldid mit Essiganhydrid auf 200° gebildet und durch gebrochene Destillation gereinigt. Auch Eisessig bildet beim Erhitzen mit Mylaldid diese Verbindung.

Farblose Flüssigkeit von 0,963 spec. Gew., 195° Siedpunkt. Neutral. Riecht ätherartig. — Mischt und verändert sich nicht mit Wasser. Wird durch Kalihydrat in Mylaldid und essigsaures Salz zerlegt. — Mischt sich mit Aether und Weingeist.

			Guthrie u. Kolbe.
18 C	108	57,74	58,1
16 H	16	8,51	9,1
8 O	64	34,05	32,8
$C^{10}H^{10}2(C^4H^3O^2)O^4$	188	100,00	100,00

* Einfach-Baldrianglycolester (V, 590).

$C^{14}H^{14}O^6 = C^4H^4O^2,HO,C^{10}H^9O^3$.

Lourenço. *Compt. rend.* 50, 91; *Par. Soc. Bull.* 25. Nov. 1859, 91; *Ann. Pharm.* 114, 123.

Wird durch eintägiges Erhitzen von Glycol mit der äquivalenten Menge Baldriansäure auf 200° erhalten. — Farbloses leichtes Oel von etwa 240° Siedpunkt und starkem Geruch nach Baldriansäure. Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

			Lourenço.
14 C	84	57,53	57,37
14 H	14	9,58	9,74
6 O	48	32,89	32,89
$C^4H^4O^2,C^{10}H^{10}O^4$	146	100,00	100,00

* Zweifach-Baldrianglycolester (V, 590).

$C^{24}H^{22}O^8 = C^4H^4O^2,2C^{10}H^9O^3$.

Lourenço. *Compt. rend.* 50, 91; *Ann. Pharm.* 114, 124.

Wird durch Erhitzen von überschüssiger Baldriansäure mit Glycol oder mit Einfach-Baldrianglycolester erhalten. — Siedet bei 255°. Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

* Essigbaldrian-Glycolester (V, 590).

$C^{18}H^{16}O^8 = C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^{10}H^9O^3$.

Lourenço. *Compt. rend.* 50, 91; *Ann. Pharm.* 114, 125; *Par. Soc. Bull.* 25. Nov. 1859, 94.

Durch Erhitzen von Einfach-Essigglycolester (*Suppl.* 261) mit Baldriansäure, oder von Einfach-Baldrianglycolester mit Essigsäure zu erhalten. — Neutrales farbloses Oel von 320° Siedpunkt, in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich.

			Lourenço.
18 C	108	57,44	57,15
16 H	16	8,51	8,85
8 O	64	34,05	34,00
$C^4H^4O^2,C^4H^3O^3,C^{10}H^9O^3$	188	100,00	100,00

Oxalmylester (V, 591).

$C^{24}H^{22}O^8 = 2C^{10}H^{11}O,C^4O^6$.

Bildet sich beim Erhitzen von Mylalkohol mit Oxalvinester auf 250° neben Oxalvinmylester, $C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,C^4O^6$, welcher letztere bei öfterem Destilliren in Oxalvinester und Oxalmylester zerfällt. Friedel u. Crafts (*Compt. rend.* 57, 986; *Krit. Zeitschr.* 7, 92). — Wird am leichtesten durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von verwitterter Oxalsäure mit 2 Th. Mylalkohol erhalten. Gerdemann. — Kocht bei 258°, Gerdemann, bei 265°; spec. Gew. 0,968 bei 11°. Delffs (*Lieb. Kopp* 1854, 26).

Erwärmt und bräunt sich in Berührung mit *Natrium*, entwickelt entzündliches Gas und lässt beim Destilliren mit Natrium neben unzersetztem Oxalmylester Fuselöl und Kohlenmylester übergehen, es bleiben kohlensaures Alkali und Kohle, beim Rectificiren des ersten Destillats auch ein zähes dunkles Product zurück. Bruce (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 131; *Ann. Pharm.* 85, 16). — *Natriumamalgam* bildet Producte, welche mit Wasser Natronhydrat, Desoxalmylester, Kohlenmylester und Mylalkohol erzeugen. Gerdemann (*Krit. Zeitschr.* 8,49). — *Zink*, welches zugleich mit *Iodvinafer* einwirkt, erzeugt eine zinkhaltige Masse, aus welcher Biäthoxalmylester zu scheiden ist; bei Anwendung des *Iodmylafers* statt des Iodvinafers entstehen Biamyloxalmylester und Capronsäure. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 142, 15).

Allophanmylester (V, 592). — Das durch Destillation von cyansaurem mit amylschwefelsaurem Kali erhaltene Product ist von Gm. irrthümlich zum Allophanmylester gestellt. Kr. S. bei Cyansäuremylester.

* Allylamyläther (V, 593).

$C^{16}H^{16}O^2 = C^6H^5O,C^{10}H^{11}O.$

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 292; *Ann. Pharm.* 100, 361.

Wird durch Zersetzung von Iodallylafer mit in Mylalkohol gelöstem Kali erhalten. — Siedet bei etwa 120°.

* Propionmylester (V, 593).

$C^{16}H^{16}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^6H^5O^3.$

Wrightson. *Ann. Pharm.* 90, 45.

Durch Destilliren von amylschwefelsaurem Kali mit dem gleichen Atom propionsauren Kalis.

Wasserhelles Oel von Ananasgeruch, etwa 155° Siedpunkt. — Löst sich wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether.

			Wrightson.
16 C	96	66,67	66,5
16 H	16	11,11	11,3
4 O	32	22,22	23,2
$C^{10}H^{11}O,C^6H^5O^3$	144	100,00	100,0

* Baldrianallylester (V, 593).

$C^{16}H^{14}O^4 = C^6H^5O,C^{10}H^9O^3.$

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 296.

Allylvalerat. — Wird aus baldriansaurem Silberoxyd durch Iodallylafer erzeugt.

Farblos, von 162° Siedpunkt und Gewürzgeruch. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

			Cahours u. Hofmann.
16 C	96	67,60	67,40
14 H	14	9,86	10,12
4 O	32	22,54	22,48
$C^6H^5O,C^{10}H^9O^3$	142	100,00	100,00

* Amylglycidäther (V, 593).

$C^{16}H^{16}O^4 = C^6H^4,O^2H,O^2C^{10}H^{11}$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 52; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 234.

Amylglycid.

Man erhitzt Epichlorhydrin (*Suppl.* 705) 10 bis 12 Stunden mit seinem Maass Fuselöl auf 220° und unterwirft das erzeugte dickflüssige Oel der gebrochenen Destillation, bei welcher gegen 140° Mylalkohol mit Epichlorhydrin, gegen 190° Bichlorhydrin, zwischen 225 und 260° hauptsächlich Amylchlorhydrin übergeht. Dieses letztere Product wird mit conc. Kalilauge gekocht, worauf Wasser Chlorkalium auflöst und Amylglycidäther als Oel abscheidet. Es ist noch durch gebrochene Destillation und Aussondern des zwischen 180 und 220° übergehenden Antheils zu reinigen.

Dünnflüssiges Oel von 0,90 spec. Gew. bei 20°, 188° Siedpunkt, gewürzhaftem Quittengeruch. — Löst sich nicht in Wasser, aber verbindet sich bei 200° mit Wasser zu Amylglycerin. Vereinigt sich mit rauchender Salzsäure zu Amylchlorhydrin, auch mit Hydrobrom- oder Hydriodsäure unter heftiger Einwirkung.

			Reboul.
16 C	96	66,67	66,1
16 H	16	11,11	11,2
4 O	32	22,22	22,7
$C^6H^5O^3,C^{10}H^{11}O$	144	100,00	100,0

* Amylglycerin (V, 593).

$C^{16}H^{18}O^6 = C^6H^5,2(O^2H),O^2C^{10}H^{11}$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 56; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 236.

Wird durch Erhitzen von Amylglycidäther mit seinem Maass Wasser auf 200° erhalten, wobei sich zwei Schichten bilden, deren obere wässriges Amylglycerin ist und aus der man durch Schütteln mit wässriger Soda und durch Destilliren dieses scheidet.

Farbloser Syrup von 260 bis 262° Siedpunkt, 0,98 spec. Gew. bei 20°. Mischt sich mit wenig Wasser, mehr Wasser scheidet eine Oelschicht aus. Wird durch Schütteln mit Aether dem Wasser entzogen.

			Reboul.
16 C	96	59,27	59,1
18 H	18	11,11	11,3
6 O	48	29,62	29,6
$C^6H^7(C^{10}H^{11})O^6$	162	100,00	100,0

* Aethylamylglycerin (V, 593).

$C^{20}H^{22}O^6 = C^6H^5,O^2H,O^2C^4H^5,O^2C^{10}H^{11}$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 59; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 237.

Bildet sich unter Freiwerden von Wärme beim Vermischen von Amylchlorhydrin mit Natriumalkoholat und wird durch Wasser als Oel abgeschieden. — Auch durch Einwirken von Aethylchlorhydrin auf Natriumamylat zu erhalten.

Oel von 0,92 spec. Gew., 238 bis 240° Siedpunkt. Riecht angenehm. Löst sich nicht in Wasser.

			Reboul.
20 C	120	63,16	62,7
22 H	22	11,57	11,7
6 O	48	25,27	25,6
$C^6H^6(C^4H^5,C^{10}H^{11})O^6$	190	100,00	100,0

* Biamylglycerin (V, 593).

$C^{26}H^{28}O^6 = C^6H^5,O^2H,2(O^2C^{10}H^{11})$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 60; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 238.

Bildung. Beim Einwirken von Natriumamylat auf Amylchlorhydrin, Bichlorhydrin oder Epichlorhydrin. Nur im ersten Falle erfolgt die Bildung direct, im 2. wird Amylchlorhydrin, im 3. Amylglycidäther als Zwischenproduct gebildet.

Oel von 274° Siedpunkt, 0,907 spec. Gew. bei 9°; riecht sehr stark. Löst sich nicht in Wasser. Wird nicht durch Kalihydrat, aber durch Salzsäure bei 100° unter Bildung von Chlormylafer zerlegt.

			Reboul.
26 C	156	67,24	67,0
28 H	28	12,06	12,0
6 O	48	20,70	21,0
$C^6H^6(2C^{10}H^{11})O^6$	232	100,00	100,0

* Triamylglycerin (V, 593).

$C^{36}H^{38}O^6 = C^6H^5,3(O^2C^{10}H^{11})$.

Alsberg. *Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 495.

Bildet sich bei zwölfstündigem Erhitzen von 1 Maass Acrol, 3 Maass Fuselöl und ½ Maass Essigsäure auf 110°. Zersetzt sich beim Destilliren.

* Amyljodhydrin (V, 593).

$C^{16}H^{17}IO^4 = C^6H^5,O^2H,O^2C^{10}H^{11},I$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 55.

Amylglycidäther vereinigt sich mit wässrigem Hydriod unter heftiger Wärmeentwicklung zum schweren Oel, welches man mit wässriger Soda wäscht, trocknet und mit einer Spur Phosphor entfärbt. — Es riecht widrig, zersetzt sich beim Destilliren und färbt sich am Lichte.

* Amylchlorhydrin (V, 593).

$C^{16}H^{17}ClO^4 = C^6H^5,O^2H,O^2C^{10}H^{11},Cl.$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 52; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 235.

Glycérine amylchlorhydrique.

1. Wird durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Mylalkohol auf 200° neben Bichlorhydrin und Biamylglycerin erhalten. — 2. Schüttelt man Amylglycidäther mit rauchender Salzsäure, so vereinigen sich beide unter Freiwerden von Wärme zu Amylchlorhydrin.

Oel von etwa 235° Siedpunkt, 1,0 bei 20° spec. Gew. — Löst sich in wässriger Salzsäure, nicht in Wasser. Bildet mit Natriumalkoholat Aethylamylglycerin.

			Reboul.
16 C	96	53,18	53,1
17 H	17	9,41	9,4
Cl	35,5	19,66	19,6
4 O	32	17,75	17,9
$C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4$	180,5	100,00	100,0

* Valeroglyceral (V, 593).

$C^{16}H^{16}O^6 = C^6H^6O^4,C^{10}H^{10}O^2.$

Harnitzky u. Menschutkin. *Compt. rend.* 60, 569; *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 253; *Ann. Pharm.* 136, 126.

Wird durch 24-stündiges Erhitzen von Glycerin mit Mylaldid auf 170 bis 180° erhalten.

Flüssigkeit von 1,027 spec. Gew. bei 0°, 5,526 Dampfdichte (Rechn. = 5,544), 224 bis 228° Siedpunkt. Riecht schwach, an feuchter Luft stärker nach Mylaldid. Löst sich nicht in Wasser.

		Harnitzky u. Menschutkin. Mittel.	
16 C	96	60,00	59,50
16 H	16	10,00	10,41
6 O	48	30,00	30,09
$C^6H^6O^4,C^{10}H^{10}O^2$	160	100,00	100,00

* Monovalerin (V, 593).

$C^{16}H^{16}O^8 = C^6H^5,O^2C^{10}H^9O^2,2(O^2H).$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 253; *Chim. organ.* 2, 84.

Valerine. Monophocénine. — Vergl. VII, 1275.

Bildet sich bei dreistündigem Erhitzen von Baldriansäure mit überschüssigem Glycerin auf 200°, oder zugleich mit Valerochlorhydrin beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Baldriansäure und Glycerin bei 100°.

Neutrales Oel von schwachem Gewürzgeruch, 1,10 spec. Gew. bei 16°. — Kalte weingeistige Salzsäure bewirkt in einigen Stunden

Zerlegung in Baldrianvinester und Glycerin. — Mischt sich mit $^1/_2$ Maass Wasser zur klaren Flüssigkeit, welche mit $^1/_2$ bis 10 Maass Wasser mehr Monovalerin abscheidet; löst sich in 100 Maass Wasser.

			Berthelot. Mittel.
16 C	96	54,54	52,7
16 H	16	9,09	9,0
8 O	64	36,37	38,3
$C^6H^7O^5,C^{10}H^9O^3$	176	100,00	100,0

* Bivalerin (V, 593).

$C^{26}H^{26}O^{12} = C^6H^5,2(O^2C^{10}H^9O^2),O^2H.$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 255; *Chim. organ.* 2, 85.

Diphocénine. Vergl. VII, 1275.

Bildet sich beim Erhitzen von Glycerin, Baldriansäure und etwas Wasser auf 275°. Wie Acetin zu reinigen.

Neutrales Oel von widrigem Fischgeruch, bitterem Gewürzgeschmack, 1,059 spec. Gew. bei 16°. Gesteht bei — 40° zur durchscheinenden halbfesten Masse. — Wird an der Luft sauer, ohne dabei erhebliche Mengen Sauerstoff aufzunehmen. — Bildet mit 8 bis 10 Maass Wasser eine Emulsion, auch durch mehr Wasser wird keine vollständige Lösung erreicht.

			Berthelot. Mittel.
26 C	156	56,12	55,4
26 H	26	9,35	9,7
12 O	96	34,53	34,9
$C^6H^8O^6,2C^{10}H^9O^3$	278	100,00	100,0

Baldrianfett oder Trivalerin (V, 593).

$C^{36}H^{32}O^{12} = C^6H^5,3(O^2C^{10}H^9O^2).$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 257; *Chim. organ.* 2, 87.

Triphocénine. Für das bereits von Gmelin angenommene Vorkommen von Baldrianfett im Delphinöl hat Berthelot weitere Gründe beigebracht.

Bildung. Wird durch achtstündiges Erhitzen von Bivalerin mit 8 bis 10 Th. Baldriansäure auf 220° erhalten und wie Acetin gereinigt. Vergl. *Suppl.* 729 und VII, 1275.

Neutrales Oel von schwachem widrigen Geruch, in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich.

			Berthelot.
36 C	216	62,79	61,6
32 H	32	9,30	9,0
12 O	96	27,91	29,4
$C^6H^5O^3,3C^{10}H^9O^3$	344	100,00	100,0

* Valerobichlorhydrin (V, 593).

$C^{10}H^{14}Cl^2O^4 = C^6H^5,Cl^2,O^2C^{10}H^9O^2$.

Truchot. *Compt. rend.* 61, 1170; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 447; *Ann. Pharm.* 138, 297; *Krit. Zeitschr.* 9, 94.

Epichlorhydrin erhitzt sich in Berührung mit Chlorvaleryl und vereinigt sich bei 100° zur obigen Verbindung. — Sie ist dickflüssig, wie Essigmylester riechend, von 1,149 spec. Gew. bei 11°, 245° Siedpunkt bei 0,737 M. Druck.

Eine beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Glycerin und Baldriansäure von Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 304) erhaltene neutrale Verbindung mit 47,1 Proc. C, 7,0 H, 28,7 Cl scheint hierher zu gehören.) Rechn. für Valerobichlorhydrin 45,1 Proc. C, 6,6 H, 33,3 Cl).

Valeron (V, 593). $C^{18}H^{18}O^2 = C^{10}H^{10}O^2,C^8H^8$. — Das durch trockne Destillation von baldriansaurem Kalk neben Valeral (*Suppl.* 1047) erhaltene Valeron ist farblos, von brennend ätherischem Geschmack, 164 bis 166° Siedpunkt, leichter als Wasser. Es hält 75,2 Proc. C, 12, 6 H. — Verändert sich nicht an der Luft, verbindet sich nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Natron und löst sich nicht in Wasser. Wird erst in der Wärme durch Natrium oder Fünffach-Chlorphosphor angegriffen. Ebersbach (*Ann. Pharm.* 106, 268).

* Methylvaleron (V, 594).

$C^{12}H^{12}O^2 = C^2H^3,C^8H^9,C^2O^2$.

Williamson. *Ann. Pharm.* 81, 86.

Wird ein inniges Gemenge von essigsaurem mit baldriansaurem Kali der trocknen Destillation unterworfen, das übergegangene Oel mit Kalilauge geschüttelt und gebrochen destillirt, so erhält man bei 120° siedendes Methylvaleron.

			Williamson.
12 C	72	72	71,38
12 H	12	12	12,12
2 O	16	16	16,50
$C^{12}H^{12}O^2$	100	100	100,00

Nach Frankland u. Duppa (*Chem. Soc.* (2) 5, 112) Methylbutylaceton, isomer mit Methylisobutylaceton und Aethylpropylaceton (*Suppl.* 602). S. auch *Suppl.* 580.

* Methylamylaceton (V, 594).

$C^{14}H^{14}O^2 = C^2H^3,C^{10}H^{11},C^2O^2$.

Popoff. *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 36; *Krit. Zeitschr.* 8, 577; *Lieb. Kopp* 1865, 314. — *Krit. Zeitschr.* 10, 683; *Ann. Pharm.* 145, 283.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Zinkmethyl auf erkältetes Chlorcaproyl und Zersetzen der Mischung mit Wasser. — 2. In gleicher Weise aus Zinkamyl und Chloracetyl. Die Entstehung ein und desselben

Körpers in beiden Fällen erklärt sich, wenn man annimmt, *a.* dass die Acetone Verbindungen sind, in welchen die Atomgruppe C^2O^2 zwei Alkoholradicale vereinigt; *b.* dass dieselbe Atomgruppe im Chloracetyl mit Chlor und dem Alkoholradical C^2H^3, im Chlorcaproyl mit Chlor und dem Radical $C^{10}H^{11}$ vereinigt ist. Somit bilden die beiden Reactionen: 1. $C^2H^3Zn + C^{10}H^{11},C^2O^2,Cl = C^2H^3,C^{10}H^{11},C^2O^2 + ZnCl$; — 2. $C^{10}H^{11}Zn + C^2H^3,C^2O^2,Cl = C^{10}H^{11},C^2H^3,C^2O^2 + ZnCl$ (welche Gleichungen aber die Zwischenproducte noch nicht berücksichtigen) dasselbe Aceton.

Man vermischt in der Kälte 4 At. Zinkmethyl mit 1 At. Chlorcaproyl, oder 4 At. Zinkamyl mit 1 At. Chloracetyl, behandelt die Mischung sogleich mit Wasser, wobei sie sich lebhaft carminroth färbt, bringt das meiste Zinkoxyd durch Salzsäure in Lösung und destillirt, wobei das Aceton als farbloses Oel übergeht. Es wird durch Schütteln mit 2-fach-schwefligsaurem Natron in eine weisse Krystallmasse verwandelt, welche man presst und mit wässrigem kohlensauren Kali zerlegt. Das abgeschiedene Aceton ist über geschmolzener Pottasche zu trocknen.

Eigenschaften. Farbloses Oel von starkem eigenthümlichen Geruch. Corr. Siedpunkt 144° bei 0,76 Meter Druck, spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}828$ bis 0,829.

			Popoff.	
			a.	b.
14 C	84	73,68	73,48	73,64
14 H	14	12,28	12,56	12,58
2 O	16	14,04	19,96	13,78
$C^{14}H^{14}O^2$	114	100,00	100,00	100,00

a mit Zinkmethyl, b mit Zinkamyl bereitet. Beide Producte zeigten durchaus gleiche Eigenschaften und Zersetzungen.

Wird bei einstündigem Kochen mit einem Gemenge von 3 Th. *zweifach-chromsaurem Kali*, 1 Th. *Vitriolöl* und 4 Th. Wasser unter schwacher Kohlensäureentwicklung zu Baldriansäure und Essigsäure oxydirt. Dabei tritt keine Ameisensäure auf.

Vereinigt sich bei mehrtägiger Berührung mit *zweifach-schwefligsaurem Natron* zu weissen glänzenden Schuppen.

* *Buttermylester* (V, 594). $C^{10}H^{11}O,C^8H^7O^3$. — Spec. Gew. bei 15°, verglichen mit Wasser von $4^0 = 0{,}8683$, Mendelejef (*Compt. rend.* 50,52; *Lieb. Kopp* 1860, 7); bei $15^0 = 0{,}852$; Siedpunkt = 176°. Delffs (*Lieb. Kopp* 1854, 26).

* *Bernsteinmylester* (V, 594). $2C^{10}H^{11}O,C^8H^4O^6$. — Bildet beim Schütteln und Kochen mit Natriumamalgam und wenig Wasser Geruch nach Mylalkohol, bernsteinsaures und etwas baldriansaures Salz, ohne dass ähnliche Producte entstehen, wie sie Kalium aus Bernsteinvinester (V, 275) erzeugt. Claus (*Ann. Pharm.* 141, 67).

* Aethyloglycolmylester (V, 594).

$C^{18}H^{18}O^6 = C^{10}H^{11}O,C^8H^7O^5$.

Siemens. *Pogg.* 114, 446.

Wird aus äthyloglycolsaurem Natron und Iodmylafer, aber schwierig frei von letzterem erhalten.

Wasserhelles Oel von Fruchtgeruch, 180 bis 190° Siedpunkt; schwerer als Wasser. — Wird durch weingeistiges Kali unter Auftreten von Fuselgeruch zersetzt. — Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Vinäther.

			Siemens.
18 C	108	62,05	59,77
18 H	18	10,32	10,55
6 O	48	27,63	29,67
$C^{10}H^{11}O,C^8H^7O^5$	174	100,00	100,00

Hielt noch Iodmylafer beigemengt.

* Amyläpfelsäure (V, 594).

$C^{18}H^{16}O^{10} = C^{10}H^{12}O^2,C^8H^4O^8$.

Breunlin. *Ann. Pharm.* 91, 323; *Lieb. Kopp* 1854, 579.

Man digerirt Mylalkohol mit der äquivalenten Menge Aepfelsäure längere Zeit bei 120°. Der Syrup gesteht beim Erkalten zur weichen Krystallmasse, welche sich leicht in Wasser löst und die folgenden Salze bildet.

Ammoniaksalz. — $C^{18}H^{15}(NH^4)O^{10}$. Durch Zerlegen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak. Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen Nadelgruppen, welche neben Vitriolöl 11,76 Proc. Ammoniumoxyd halten (Rechn. = 11,74 Proc. NH^4O).

Barytsalz. — Neutralisirt man die wässrige Säure mit kohlensaurem Baryt, engt das Filtrat ein und fällt mit Weingeist, entsteht so ein weisser Niederschlag, welcher bei 100° zum Harz schmilzt und 48,35 Proc. Baryt hält, also ein basisches Salz ($C^{18}H^{14}Ba^2O^{10}$ = 45,1 Proc. BaO).

Kalksalz. — Weisse blättrige Krystalle, welche neben Vitriolöl Wasser verlieren und bei 100° zum Syrup schmelzen.

	Getrocknet.		Breunlin.
18 C	108	46,55	46,06
16 H	16	6,89	7,42
10 O	80	34,49	34,42
CaO	28	12,07	12,10
$C^{18}H^{15}CaO^{10} + Aq$	232	100,00	100,00

Das *Bleisalz* ist unlöslich und in heissem Wasser schmelzbar.

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Amyltartersäure (V, 594).

$C^{18}H^{16}O^{12} = C^{10}H^{10}O^2, C^8H^4O^{10}$.

Breunlin. *Ann. Pharm.* 91, 314; *Lieb. Kopp* 1854, 576.

Man erhitzt 88 Th. Mylalkohol mit 150 Th. Tartersäure mehrere Tage auf 130°, wobei ein gelber Syrup entsteht, aus welchem sich Warzen der Säure scheiden.

Die Säure ist schmelzbar, schmeckt bitter und riecht kaum. — Sie löst sich schwierig in wenig Wasser, durch mehr Wasser in Oeltropfen fällbar. — Ihre meist löslichen Salze zersetzen sich bei 100°, nicht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung.

Kalisalz. — Aus dem Barytsalz durch kohlensaures Kali. Krystallmasse, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich. — Verliert bei 100° 6,34 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 6,85 Proc. HO).

			Breunlin.
$C^{18}H^{15}O^{11}$	211	81,79	
KO	47,2	18,21	18,14
$C^{18}H^{15}KO^{12}$	258,2	100,00	

Natronsalz. — $C^{18}H^{15}NaO^{12}$. Weiche leicht lösliche Warzen, welche sich bei 100° zersetzen und im Vacuum 13,88 Proc. Natron halten (Rechn. = 12,81 Proc. NaO).

Barytsalz. — Durch Erwärmen von wässriger Amyltartersäure mit kohlensaurem Baryt wird einerseits ein zäher Schaum erhalten, aus welchem Weingeist amyltartersauren Baryt aufnimmt, durch Wasser in amorphen Flocken fällbar; andererseits setzt das Filtrat beim Einengen Krystalle desselben Salzes ab. — Das amorphe Salz wird bei 100° harzartig und hält dann 26,43 Proc. Baryt ($C^{18}H^{15}BaO^{12}$ = 26,63 Proc. BaO), es ist nicht in Krystalle zu verwandeln. — Die Krystalle sind perlglänzende Blättchen, welche bei 100° matt werden und sich zersetzen.

	Krystalle.		Breunlin.
18 C	108	35,34	35,29
17 H	17	5,55	5,41
13 O	104	34,03	33,85
BaO	76,6	25,07	25,45
$C^{18}H^{15}BaO^{12} + 2Aq$	305,6	100,00	100,00

Kalksalz. — $C^{18}H^{15}CaO^{12}$. Krümliche Salzmasse, welche sich leicht in Wasser löst, sich bei 100° nicht zersetzt und 11,85 Proc. Kalk hält (Rechn. = 11,71 Proc. CaO).

Bleisalz. — Aus dem Kalisalz fällt Bleizucker weissen Niederschlag, welcher bei 100° 52 Proc. Oxyd hält, also ein basisches Salz ist.

Das *Silbersalz* wird durch doppelte Zersetzung der heissen Lösungen in glänzenden Nadeln mit 32,5 Proc. Silber (V, 594) erhalten.

Amyltartersäure löst sich leicht in *Weingeist*, schwieriger in *Aether*.

Baldrianmylester (V, 594). $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$. — Bildet sich aus Salpetrigmylester (*Suppl.* 1083) beim Einwirken von Chlorzink. Chapman u. Smith. — Spec. Gew. bei 15^0, verglichen mit Wasser von $4^0 = 0{,}8596$, Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52; *Lieb. Kopp* 1860, 7); bei $17^07 = 0{,}8645$, also bei $0^0 = 0{,}8793$; corr. Siedpunkt = 187^08 bis 188^03 bei 0,73 M. Druck. Kopp (*Lieb. Kopp* 1855, 35). — Bildet bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur Baldriansäure. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 171).

* *Biamylvaleral* (V, 595). — $C^{30}H^{32}O^4 = C^{10}H^{10}(2C^{10}H^{11})O^4$. Wird durch Erhitzen von 1 Maass Mylaldid mit 3 Maass Mylalkohol und 1 Maass Eisessig dargestellt. Bildet sich auch beim Erhitzen von Mylaldid mit Holzgeist und Eisessig neben Bimethylvaleral und beim Einwirken von Weingeist und Aethernatron auf Mylaldid (*Suppl.* 1050). — Riecht widrig nach Fuselöl und Sellerie, spec. Gew. bei $7^0 = 0{,}849$; Siedpunkt 240 bis 255^0. Löst sich nicht in Wasser. Alsberg (*Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 486). — Auch ein von Fittig durch Einwirken von Aetzkalk auf Valeral erhaltenes Product von 245 bis 255^0 Siedpunkt (*Suppl.* 1050) gehört nach Alsberg hierher.

Ueber *Baldriansäureanhydrid*, $C^{10}H^9O^3,C^{10}H^9O^3$, s. VI, 80.

* Valerylhyperoxyd (V, 595).

$C^{20}H^{18}O^8 = C^{10}H^9O^4,C^{10}H^9O^4$.

Brodie. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 216.

Wird aus Baldriananhydrid und Bariumhyperoxyd wie Butyrylhyperoxyd (*Suppl.* 816) erhalten. — Schweres Oel, welches beim Erhitzen schwach explodirt und wie Acetylhyperoxyd sich verhält (*Suppl.* 296).

	Neben Chlorcalcium.		Brodie. Mittel.
20 C	120	59,40	59,22
18 H	18	8,91	9,17
8 O	64	31,69	31,61
$C^{20}H^{18}O^8$	202	100,00	100,00

Sauerstoffkern $C^{10}H^8O^2$.

Brenzweinsäure (V, 595).

$C^{10}H^8O^8 = C^{10}H^8O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 338; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 117; *Lieb. Kopp* 1861, 371. — *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 94; *N. Ann. Chim Phys.* 66, 482; *Lieb. Kopp* 1862, 313.

Simpson. *Ann. Pharm.* 121, 161; *Lond. Roy. Soc. Proc.* 11, 190; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 487; *Lieb. Kopp* 1861, 657.

Swarts. *Krit. Zeitschr.* 9, 721.

Pyroweinsäure.

Bildung. 1. Citrakonsäure, Itakonsäure und Mesakonsäure werden durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff, welche in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser erfolgt, zu Brenzweinsäure; Itabibrombrenzweinsäure wird unter denselben Verhältnissen zu Brenzweinsäure reducirt. KEKULÉ. Bildet sich auch beim Erhitzen von Itamonojodbrenzweinsäure mit Hydriod oder von Itakonsäure mit überschüssiger Hydriodsäure, in gleicher Weise aus Citrakonsäure. SWARTS. — 2. Bei der Oxydation von Amylen (*Suppl.* 1036) mit übermangansaurem Kali? — 3. Beim Erhitzen von Zweifach-Cyanpropylen (*Suppl.* 595) mit rauchender Salzsäure. SIMPSON. $C^6H^6Cy^2 + 8HO = C^{10}H^8O^8 + 2NH^3$. — 4. Bei der trocknen Destillation der nicht flüchtigen Brenztraubensäure (*Suppl.* 622), VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 89, 72), und, aus zunächst entstehender Brenztraubensäure gebildet, bei der von Glycerinsäure. MOLDENHAUER (*Ann. Pharm.* 131, 340). — 5. Neben anderen Säuren bei anhaltendem Kochen von Tartersäure mit Salzsäure. DESSAIGNES (*Par. Soc. Bull.* 1862, 107). — 6. Beim Schmelzen von Gummigutt (VII, 1821) mit Kalihydrat neben Isuvitinsäure und anderen Säuren, zu 40 Gramm aus einem Pfunde Gummigutt. HLASIWETZ u. BARTH (*Wien. Acad. Ber.* 53, 11; *Ann. Pharm.* 138, 73).

SCHLIEPER's Brenzweinsäure aus Sebacylsäure (oder Fettsäure) war ein Gemenge, Salpetersäure erzeugt aus Sebacylsäure (VII, 448) Bernsteinsäure und Adipinsäure, ARPPE's frühere Oxypyrolsäure. ARPPE (*Ann. Pharm.* 95, 247. — *Chem. Centr.* 1865, 193 und 209).

Darstellung. Man trägt Natriumamalgam in wässrige Citrakon- oder Itakonsäure bis zur Neutralisation, übersättigt mit Salzsäure, dampft ein, zieht die Brenzweinsäure mit Weingeist aus, dampft zur völligen Trockne ein, erschöpft mit Aether und reinigt die beim Verdunsten des ätherischen Auszuges bleibende Säure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. KEKULÉ. — Man erhitzt 1 Maass Zweifach-Cyanpropylen mit $1^1/_2$ Maass rauchender Salzsäure sechs Stunden im Wasserbade, trocknet die entstandene Krystallmasse bei 100° und zieht sie zur Entfernung des Salmiaks mit Weingeist aus. SIMPSON.

Die Krystalle der Brenzweinsäure sind eingliedrig. RAMMELSBERG (*Pogg* 108, 519). Die Säure schmilzt bei 112° DESSAIGNES, MOLDENHAUER; KEKULÉ's Beobachtungen liegen zwischen 110 und 114°. — Optisch inactiv. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 31,90).

Bildet beim Erhitzen mit *Brom* auf 120° Itamonobrombrenzweinsäure. SWARTS. — Ihre fünfprocentige wässrige Lösung mit ihrem *Uranoxydsalz* dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird farblos und hält Buttersäure. SEEKAMP (*Ann. Pharm.* 133, 254). — Verbindet sich mit *Anilin* nicht zum Salz, sondern unter Wasseraustritt zu Pyrotartranil. ARPPE (*Ann. Pharm.* 90, 138).

Brenzweinsaures Ammoniak (V, 598). a. *Halb.* $C^{10}H^6(2NH^4)O^8$. — Leitet man Ammoniakgas in weingeistige Brenzweinsäure, so scheidet sich anfangs einfach-brenzweinsaures Ammoniak aus, welches sich bei fortgesetztem Einleiten des Ammoniaks fast ganz löst. Die klar abgegossene Lösung völlig mit Ammoniak gesättigt,

setzt halb-saures Salz ab, welches man mit Weingeist wäscht. — Weisses Krystallpulver, welches schwach nach Ammoniak riecht und sich bei 100 bis 115° unter Verlust von 9,2 Proc. Ammoniak in einfach-saures Salz verwandelt. — Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, in kochendem unter Zersetzung. Arppe (*Ann. Pharm.* 87, 228).

b. *Einfach.* $C^{10}H^7(NH^4)O^8$. — Zwei- und eingliedrige Krystalle, verschieden von denen des Kalisalzes. Rammelsberg (*Pogg.* 108, 519). Das im Vacuum getrocknete Salz ist wasserfrei, Kekulé, Rammelsberg nimmt $^1/_2$ At. Wasser an. — Bildet bei der trocknen Destillation Bipyrotartramid.

Das *einfachsaure Kalisalz* (V, 599) bildet zwei- und eingliedrige Krystalle, welche den von Arppe gefundenen Kaligehalt zeigen. Rammelsberg. — Das *halbsaure Natronsalz* zeigt die V, 599 angegebenen Eigenschaften und verliert bei 140° 37,9 Proc. = 12 At. Wasser. Hlasiwetz u. Barth. — Das *halbsaure Barytsalz* wird durch Trocknen bei 100° wasserfrei erhalten. Kekulé. — Das *halbsaure Kalksalz* (V, 600), durch Chlorcalcium aus dem halbsauren Ammoniaksalz, nicht aus dem einfach-sauren und nicht aus der freien Säure fällbar, verliert seine 4 At. Wasser nicht völlig bei 100°. Kekulé. — Für das *halbsaure Bittererdesalz* (V, 601, a, woselbst für *Einfach Halb* zu lesen) bestätigt Rammelsberg die Formel *β*. Das Salz bildet leicht lösliche zweigliedrige Krystalle. — Das aus einem Gemisch der ammoniakalischen Säure mit Bleizucker durch Weingeist gefällte *Bleisalz* schmilzt beim Erhitzen der Flüssigkeit zu Oeltropfen. Dessaignes. — Das *Silbersalz*, $C^{10}H^6Ag^2O^8$, krystallisirt aus heissem ammoniakhaltigen Wasser in mikroskopischen Säulen. Kekulé.

* Pyrotartrimid oder Bipyrotartramid (V, 611).

$$C^{10}NH^7O^4 = C^{10}H^6O^4,NH.$$

Arppe. *Ann. Pharm.* 87, 228.
Biffi. *Ann. Pharm.* 91, 105.

Man unterwirft einfach-brenzweinsaures Ammoniak (V, 598) bei möglichst niedriger, 150° nicht übersteigender Temperatur der trocknen Destillation, wobei das Salz zum zähen Syrup zerfliesst, Ammoniak ausgiebt, sich dunkel färbt und unter Rücklassung von Kohle ein anfangs ammoniakalisches, dann saures und endlich neutrales Destillat mit Krystallen liefert. Man verdunstet das Ammoniak, reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, Auspressen und längeres Hinstellen neben Vitriolöl, wobei sie geruchlos werden.

Eigenschaften. Sechsseitige rhombische, seltener vierseitige rechtwinkliche Tafeln oder feine glänzende Nadeln. Schmilzt bei 66° und gesteht beim Erkalten krystallisch; verdampft im Wasserbade, siedet bei etwa 280° und sublimirt in Blättern und grösseren Krystallen. Schmeckt kühlend, schwach bitter und sauer. Reagirt sauer.

			Arppe.	Biffi.
10 C	60	53,10	52,94	52,90
N	14	12,39	12,60	
7 H	7	6,19	6,17	6,50
4 O	32	28,32	28,29	
$C^{10}NH^7O^4$	113	100,00	100,00	

Zerfällt beim Kochen mit starker Kalilauge in Ammoniak und brenzweinsaures Salz.

Löst sich leicht in *Wasser*, in wässrigen *Säuren* und *Alkalien*. Vereinigt sich nicht mit *Ammoniak* und nicht mit *Silberoxyd*.

Seine wässrige Lösung nimmt *Bleioxyd* auf, welche Lösung alkalisch reagirt, Papier zur Gallerte aufquellen macht, und beim Verdunsten ein glänzendes sprödes Gummi lässt, welches sich in Wasser unter Rücklassung von Bleioxydhydrat auflöst. Verliert bei 100° 5,47 Proc. Wasser.

			Arppe.
$2C^{10}NH^7O^4$	226	27,24	27,30
5 PbO	558,5	67,33	67,23
5 HO	45	5,43	5,47
$2C^{10}NH^7O^4,5(PbO,HO)$	829,5	100,00	100,00

Pyrotartrimid löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^4$.

* Parakonsäure (V, 611).

$C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^6O^4,O^4$.

Swarts. *Krit. Zeitschr.* 10, 651.

Bildet sich neben Itamalsäure bei der länger dauernden Einwirkung kochenden Wassers auf Itamonochlorbrenzweinsäure, oder bei stärkerem Erhitzen beider. Man sättigt die conc. Lösung mit kohlensaurem Kalk, fällt durch starken Weingeist den itamalsauren Kalk und aus dem Filtrat durch Aether das parakonsaure Salz. Es wird durch Oxalsäure zerlegt.

Der Itamalsäure ähnliche Krystallmasse, welche bei 70° schmilzt. — Liefert bei der trocknen Destillation Citrakonanhydrid und wird durch Hydrobromsäure in Itabrombrenzweinsäure verwandelt.

Durch Neutralisiren von Parakonsäure mit Basen werden itamalsaure Salze erhalten, aber Itamonochlorbrenzweinsäure liefert bei Einwirkung von kohlensaurem Silberoxyd auf ihre kochende wässrige Lösung parakonsaures Silberoxyd, durch dessen Zerlegung mit Chlormetallen man parakonsaure Salze gewinnt, welche auch hier häufig von itamalsaurem Salz begleitet sind.

Die Säure ist *einbasisch*, das *Natronsalz*, $C^{10}H^5NaO^8$, bildet kleine zerfliessliche Nadeln, das *Kalksalz* hält, wenn es durch Aether gefällt ist, 3 At. Wasser, krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln,

welche an der Luft verwittern und schmilzt bei 100° im Krystallwasser. — Das *Silberoxydsalz*, $C^{10}H^{5}AgO^{8}$, krystallisirt aus heissem Wasser in harten glänzenden zu Sternen vereinigten Krystallen, welche beim Kochen mit Silberoxyd zu itamalsaurem Salz werden.

Iodkern $C^{10}JH^{7}O^{2}$.

* Itamonojodbrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}IH^{7}O^{8} = C^{10}IH^{7}O^{2},O^{6}$.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 8, 52; 9, 722.

Nicht überschüssige Hydriodsäure vereinigt sich mit Itakonsäure bei mehrstündigem Sieden in einem mit Kohlensäure gefüllten und auf 150° erhitzten Ballon, aber überschüssige Hydriodsäure erzeugt Brenzweinsäure. — Man entfernt freies Iod mit Quecksilber und lässt neben Vitriolöl verdunsten, wo kleine gelbe matte Warzen von Itamonojodbrenzweinsäure neben glänzenden Krystallen von Itakonsäure erscheinen, durch Auslesen und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser zu trennen.

Farblose Warzen, welche bei 135° schmelzen und sich bei 185° unter Abgabe von Iod zersetzen. Wird durch kochendes Wasser langsam zersetzt, kaltes Wasser löst die ein Mal gebildeten Warzen langsam.

Bromkern $C^{10}BrH^{9}$.

* Monobromamylen (V, 611).

$C^{10}BrH^{9}$.

Bauer. *Wien. Acad. Ber.* 43 (2), 439; *Ann. Pharm.* 120, 167; *Lieb. Kopp* 1861, 662. — *Wien. Acad. Ber.* 44 (2) 100; *Krit. Zeitschr.* 4, 590.
Linnemann. *Ann. Pharm.* 143, 351.

Bildet sich beim Erhitzen von Zweifach-Bromamylen mit weingeistigem Kali. Cahours (*Compt. rend.* 31, 291). Man versetzt Zweifach-Bromamylen mit sehr conc. weingeistigem Kali und einer zur gleichförmigen Mischung genügenden Menge Weingeist, filtrirt das ausgeschiedene Bromkalium ab, destillirt bis fast zur Trockne und erhitzt das Destillat, falls der Rückstand nicht stark alkalisch reagirt, nochmals mit weingeistigem Kali. Aus dem Destillat wird durch Wasser das Monobromamylen gefällt, welches man durch Abdestilliren aussondert, ohne den Siedpunkt über 130° steigen zu lassen, da sonst Zersetzung eintritt. Bauer. Die bei Einwirkung von Brom auf Amylen erhaltenen Producte von 150 bis 180° Siedpunkt liefern sämmtlich mit weingeistigem Kali Monobromamylen. Linnemann. S. auch Zweifach-Brom-Monobromamylen.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. Bauer. Siedpunkt 100 bis 110° Bauer, 117 bis 118° Linnemann. Spec. Gew. = 1,22 bei 19°. Linnemann.

			Bauer.
10 C	60	40,27	40,2
9 H	9	6,04	6,1
Br	80	53,69	
$C^{10}BrH^9$	149	100,00	

Verbindet sich mit 2 At. *Brom* zu Zweifach-Brom-Monobromamylen, Cahours, mit 2 At. *Chlor* zu weissen Krystallen von *Zweifach-Chlor-Monobromamylen*, $C^{10}BrH^9,Cl^2$, doch entstehen auch viel andere Producte. Bauer. — *Weingeistiges Kali* bildet bei 140° durch Entziehung von Hydrobrom Valerylen (*Suppl.* 999). Reboul. — *Cyansilber* bildet bei 100° viel Gas und eine schwarze Flüssigkeit. Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 6, 545). — Beim Destilliren mit *cyansaurem Silberoxyd* wird eine Verbindung erhalten, welche mit Ammoniak Krystalle von Amylharnstoff liefert. Cahours u. Hofmann (*Ann. Pharm.* 102, 309). — Wird durch *Zinkäthyl* sehr schwierig angegriffen, nach 96-stündigem Erhitzen auf 130° werden wenig Bromzink, ein Gas und einige Tropfen einer unter 45° siedenden Flüssigkeit, wohl Amylen erhalten. Wurtz (*Compt. rend.* 54, 387; *Ann. Pharm.* 123, 202). Olevinsky (*Krit. Zeitschr.* 4, 674) erhielt eine leichte nach Knoblauch riechende Flüssigkeit von 70 bis 80° Siedpunkt.

Erhitzt man Monobromamylen mit 3,4 Th. *Quecksilberoxyd*, 4 Th. *Eisessig* und der zum Lösen des essigsauren Quecksilberoxyds nöthigen Menge Wasser 42 Stunden im Wasserbade, so entweicht beim Oeffnen des Rohrs wenig Gas, es bleiben eine braune Flüssigkeit mit einem Bodensatze, welcher Quecksilber, essigsaures Quecksilberoxyd und vielleicht das Quecksilberoxydsalz einer kohlenstoffreicheren Säure enthält. Die Flüssigkeit hält von derselben Säure, neugebildete Essigsäure, auch lässt sich aus ihr wenig einer mit Propion (*Suppl.* 598) isomeren Flüssigkeit (mit 69,46 Proc. C, 11,83 H) sondern, welche obstartig riecht, auf Wasser schwimmt, bei 90 bis 100° siedet und sich nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Natron vereinigt. Linnemann.

* Monobrombaldriansäure (V, 611).

$C^{10}BrH^9O^4 = C^{10}BrH^9,O^4$.

Borodine. *Par. Soc. Bull.* 1861, 252; *Ann. Pharm.* 119, 121; *Lieb. Kopp* 1861, 462.
v. Gorup-Besanez u. Klinckşieck. *Ann. Pharm.* 118, 251.
Clark u. Fittig. *Ann. Pharm.* 139, 199; *Lieb. Kopp* 1865, 319.

Bildung u. Darstellung. 1. Man lässt Bromdampf bei Abschluss von Wasser auf baldriansaures Silberoxyd einwirken, zieht die Säure mit Aether aus, entfernt freies Brom durch Schütteln mit Quecksilber, verdunstet den Aether, wäscht die rückständige Säure mit kaltem Wasser, löst sie in wässriger Soda und fällt mit Salzsäure, wobei die zuerst und die zuletzt niederfallenden Antheile unreinere Säure halten. Borodine. — 2. Man erhitzt Baldriansäure mit Brom (nach Clark u. Fittig bei Abschluss von Wasser, nach H. L. Buff besser bei Gegenwart von Wasser) auf 120 bis 130°, bis zum Verschwinden der Bromfarbe und befreit den Rückstand durch Durchleiten von trockner Luft vom Hydrobrom oder wäscht dieses mit Wasser fort. Clark u. Fittig.

Farbloses schweres Oel von stechendem Geruch. — Entwickelt beim Destilliren (unter 200°, Cl. u. F.) viel Hydrobrom und verkohlt, das Destillat hält Baldriansäure und anscheinend auch Valeral. Borodine. Auch v. Clark u. Fittig, sowie Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 142, 374) fanden Bromvaleriansäure durchaus nicht unzersetzt destillirbar, während Cahours (*Compt. rend.* 54, 175; *Ann. Pharm. Suppl.* 2,78) ihr den Siedpunkt 226 bis 230°, ihrem Vinester den von 190 bis 194° beilegt. — Die Säure bildet mit Ammoniak Amidobaldriansäure, mit Silberoxyd Oxybaldriansäure. Clark u. Fittig.

Löst sich wenig in *Wasser*. — Bildet mit Kali, Natron, Kalk und Baryt leicht lösliche amorphe *Salze*, welche sich beim Verdunsten ihrer Lösungen unter Bildung von Brommetall zersetzen. — Das *Silbersalz* ist ein weisser sich rasch verändernder Niederschlag. Borodine. — Der *Monobrombaldrianvinester* ist ein neutrales Oel, welches sich beim Erhitzen auf 180° zersetzt ohne zu destilliren. v. Gorup-Besanez.

* Zweifach-Brom-Monobromamylen (V, 611).

$C^{10}H^{9}Br^{3} = C^{10}BrH^{9},Br^{2}$.

Bauer. *Wien. Acad. Ber.* 43 (2), 439; *Krit. Zeitschr.* 4, 593; *Ann. Pharm.* 120, 171; *Lieb. Kopp* 1861, 662. — *Wien. Acad. Ber.* 44 (2), 100; *Krit. Zeitschr.* 4, 602; *Lieb. Kopp* 1861, 664.

Reboul. *Compt. rend.* 58, 1058; *Ann. Pharm.* 133, 84; *Lieb. Kopp* 1864, 507.

Gebromtes Bromamylen. Monobromamylen gesteht beim Eintropfen von Brom unter Zischen und Wärmeentwicklung zur rothbraunen Masse, welche man presst und aus Aether umkrystallisirt. Bauer. Bildet sich neben Zweifach-Bromamylen beim Behandeln von Amylen mit Brom. Reboul.

Weisse Nadeln von Camphergeruch und Geschmack. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung und ohne zu schmelzen. Bauer.

			Bauer.
10 C	60	19,41	19,3
9 H	9	2,91	3,2
3 Br	240	77,68	
$C^{10}Br^{3}H^{9}$	309	100,00	

Wird durch *weingeistiges Kali* unter Bildung von Bromkalium zersetzt. Bauer. Zerlegt man das durch Einwirken von Brom auf Amylen entstehende Gemenge von Zweifach-Bromamylen und Zweifach-Brom-Monobromamylen mit weingeistigem Kali, so wird ausser Monobromamylen, welches zum Theil aus Zweifach-Brom-Monobromamylen durch Austritt von 2 At. Brom entstand, ein bei 190 bis 195° übergehendes Product erhalten, welches man durch 10 Minuten langes Kochen mit conc. weingeistigem Kali reinigt. Es siedet dann bei 177 bis 180°, zeigt 1,23 spec. Gew. und ist $C^{14}BrH^{13}O^{2} = C^{10}BrH^{8},C^{4}H^{5},O^{2}$, aus Zweifach-Brom-Monobromamylen durch Austritt von Hydrobrom und Einwirkung der so erzeugten Verbindung $C^{10}H^{8}Br^{2}$ auf weingeistiges Kali entstanden ($C^{10}H^{8}Br^{2} + C^{4}H^{5}KO^{2} = C^{10}BrH^{8},C^{4}H^{5},O^{2} + KBr$). Es vereinigt sich mit 2 At. Brom zu einer schweren Flüssigkeit $= C^{10}Br^{3}H^{8},C^{4}H^{5},O^{2}$;

weingeistiges Kali zerlegt es bei 150 bis 160° weiter, den gemischten Aether $C^{10}H^7,C^4H^5,O^2$ bildend, welcher als leichte bewegliche Flüssigkeit von 125 bis 130° Siedpunkt erhalten wird, sich mit Iod, Brom und mit Hydrobrom unter Freiwerden von Wärme vereinigt. Reboul.

Beim Kochen von Zweifach-Brom-Monobromamylen mit Weingeist und *essigsaurem Silberoxyd* werden Bromsilber und *Zweifach-Essig-Bromamylglycolester*, $C^{10}BrH^9,2C^4H^3O^2,O^4$ erzeugt, welche Verbindung mit gepulvertem Kalihydrat *Bromamylglycol*, $C^{10}BrH^9,H^2O^4$ bildet. Indem man letzteres mit Kalihydrat und Aether behandelt, wird langsam und neben anderen Producten *Amylglycerin*, $C^{10}H^9,H^3O^6$ als süsse gewürzhaft schmeckende dicke farblose in Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten. Bauer.

Zweifach-Brom-Monobromamylen löst sich in *Aether*, schwieriger in *Weingeist* und wird aus dieser Lösung durch Wasser krystallisch gefällt. Bauer.

Bromkern $C^{10}BrH^7O^2$.

* Itamonobrombrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}BrH^7O^8 = C^{10}BrH^7O^2,O^6$.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 8, 52; 9, 722.

Bildet sich durch Addition von Hydrobrom zu Itakonsäure, auch durch Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure oder von Hydrobrom auf Itamalsäure. — Man erhitzt Itakonsäure ½ Stunde am Rückflusskühler mit conc. Hydrobromsäure auf 160° und reinigt die beim Erkalten entstandenen braunen Warzen durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser.

Warzen, welche bei 130 bis 134° schmelzen, beim Erkalten lange flüssig bleiben und gegen 250° unter Zersetzung kochen. — Wird durch kochendes Wasser und durch Basen wie Itamonochlorbrenzweinsäure zersetzt.

Der *Vinester*, $C^{10}BrH^5(2C^4H^5)O^8$, wird durch Erhitzen von etwas überschüssiger Säure mit Weingeist auf 110° erhalten, siedet bei 270 bis 275°, ist gelb gefärbt und schmeckt bitter. Er wird durch Chlorcalcium zersetzt, wie auch Salzsäure beim Einleiten in weingeistige Itamonobrombrenzweinsäure nicht diesen Vinester, sondern den der Itamonochlorbrenzweinsäure bildet.

Bromkern $C^{10}Br^2H^8$.

* Angelikbibrombaldriansäure (V, 611).

$C^{10}Br^2H^8,O^4$.

Jaffé. *Berl. Acad. Ber.* 1864, 591; *Krit. Zeitschr.* 7, 719; Ausführl. *Ann Pharm.* 135, 291; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 452; *Lieb. Kopp* 1864, 33 1865, 320.

Bromangeliksäure. Bereits von Cahours (*Compt. rend.* 54, 506) erwäh

Darstellung. Man tropft zu Angeliksäure, welche sich unt erkältetem Wasser befindet, Brom, so lange noch Entfärbung erfolg wobei sich das Product als zähe, durch überschüssiges Brom gefärb Masse absetzt und allmählich krystallisch erstarrt. Zur Reinigung lö man in langsam zugesetzter stark verdünnter und erkälteter Kalilauge, fä das gebildete Kalisalz durch Vermischen mit conc. Lauge in Krystallblättche sammelt, presst, löst in Wasser, tropft Salzsäure bis zur Trübung ein, b seitigt die damit abgeschiedenen Verunreinigungen, fällt aus dem Filtrat d Bromangeliksäure durch mehr Salzsäure, sammelt, wäscht mit Wasser un trocknet.

Eigenschaften. Weisse geruchlose Krystallmasse, welche sau zusammenziehend schmeckt und Lackmus röthet. Schmilzt bei 7 unter theilweiser Zersetzung.

	Neben	Vitriolöl.		Jaffé. Mittel.
10 C		60	23,08	23,05
2 Br		160	61,54	61,85
8 H		8	3,08	3,19
4 O		32	12,30	11,91
$C^{10}Br^2H^8O^4$		270	100,00	100,00

Zerfällt in Berührung mit *Natriumamalgam* in Bromnatriu und Angeliksäure. — Das *Kalisalz* zerfällt beim Erwärmen sein wässrigen Lösung leicht in Hydrobrom-Crotonylen, Kohlensäure un Bromkalium ($C^{10}Br^2H^7KO^4 = C^8H^6,HBr + 2CO^2 + KBr$); kocht man m überschüssiger Kalilauge, so entweicht ein Gas von Allylengeruc welches Silberoxydammoniak nicht fällt, sich in Wasser löst un sich mit Brom zu weissen Krystallen vereinigt, vielleicht Crotonyle

Die Säure löst sich wenig in *Wasser*. Sie ist *einbasisch*, treib aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus, bildet mit den Alkalie und Erdalkalien farblose leicht lösliche, mit den schweren Metall oxyden amorphe unlösliche Salze, welche sich sämmtlich beim Koche mit Wasser zersetzen.

Kalisalz. — Durch Auflösen in Weingeist und Fällen mi Aether in glänzenden Blättchen zu erhalten. Geruchlos, von süsse Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei Mittelwärme.

	Neben	Vitriolöl.		Jaffé.
10 C		60	20,12	20,08
2 Br		160	53,66	53,69
7 H		7	2,36	2,45
K		39,1	13,14	13,48
4 O		32	10,72	10,30
$C^{10}Br^2H^7KO^4$		298,1	100,00	100,00

Barytsalz. — Die Lösung der Säure in nicht überschüssigem Baryt sser lässt beim Verdunsten im Vacuum Krystalle, gemengt mit Brommetal kohlensaurem Salz.

Das *Bleisalz* ist ein weisser amorpher, das *Kupferoxydsalz* ein hellblauer, das *Eisenoxydsalz* ein gelbbrauner amorpher Niederschlag. Das weisse amorphe *Silberoxydsalz* zersetzt sich beim Stehen und plötzlich beim Kochen unter Bildung von Bromsilber und Entweichen von Kohlensäure.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* und bleibt beim Verdunsten des Aethers als langsam krystallisch gestehende Flüssigkeit zurück.

* *Angelikbibrombaldrianvinester* oder *Bromangelikvinester* (V, 611). Das in Weingeist gelöste bromangeliksaure Kali lässt beim Destilliren mit Vitriolöl den Ester mit den Weingeistdämpfen übergehen, welchen man mit wässrigem kohlensauren Kali und mit Wasser wäscht und trocknet. — Gelbes pfeffermünzartig riechendes und zu Thränen reizendes Oel, welches gegen 185° unter einiger Zersetzung siedet. Jaffé (*Ann. Pharm.* 135, 298).

			Jaffé.
14 C	84	29,17	29,77
2 Br	160	55,55	56,01
12 H	12	4,17	4,26
4 O	32	11,11	9,96
$C^4H^5O,C^{10}Br^2H^7O^3$	288	100,00	100,00

Bromkern $C^{10}Br^2H^6O^2$.

* Citrabibrombrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}H^6Br^2O^8 = C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$.

Kekulé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 96.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 133.

Acide citraconique bibromé.

Citrakonsäure vereinigt sich mit 2 At. Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme bei Gegenwart von wenig Wasser zum dicken Syrup, welcher allmählich krystallisch erstarrt. Kekulé.

Weisse krystallische Krusten oder blumenkohlartige Massen. Kekulé.

			Kekulé.	Cahours.
10 C	60	20,69	20,33	20,46
6 H	6	2,07	2,10	2,13
2 Br	160	55,17	55,81	55,21
8 O	64	22,07	21,76	22,20
$C^{10}H^6Br^2O^8$	290	100,00	100,00	100,00

Zerfällt beim Destilliren unter Bildung von Hydrobrom und krystallisch erstarrendem Destillat von Monobromcitrakonanhydrid $C^{10}H^6Br^2O^8 = C^{10}H^5BrO^6 + 2HO + HBr$. — Beim Kochen mit Wasser und (1 oder mehreren Atomen) Kalk wird Bromcrotonsäure gebildet $C^{10}H^4Br^2Ca^2O^8 = C^8H^4BrCaO^4 + CaBr + 2CO^2$. Kekulé. Nach Cahours

steht zuerst Citrabibrombuttersäure (*Suppl.* 839), besonders bei Anwendung unreiner Säure, welche noch überschüssiges Brom hält.

Löst sich sehr leicht in *Wasser* und bleibt bei freiwilligem Verdunsten als Syrup, welcher nur langsam erstarrt. KEKULÉ.

Citrabibrombrenzweinsaurer Kalk. — Man fällt die mit Ammoniak nahezu neutralisirte und mit Chlorcalcium vermischte wässrige Säure mit Weingeist. — Weisses Krystallpulver, bei Verdünnung werden Krystalle erhalten. — Löst sich wenig in Wasser. KEKULÉ.

	Bei 120°.		KEKULÉ.
10 C	60	18,29	17,88
4 H	4	1,22	1,50
2 Br	160	48,78	48,90
2 Ca	40	12,19	12,00
8 O	64	19,52	19,72
$C^{10}H^4Br^2Ca^2O^8$	328	100,00	100,00

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Itabibrombrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}Br^2H^6O^8 = C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$.

KEKULÉ. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 338; *Lieb. Kopp* 1861, 371.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 132.

Bildung. Itakonsäure vereinigt sich bei Gegenwart von Wasser mit 2 At. Brom zu Bibrombrenzweinsäure. $C^{10}H^6O^8 + 2Br = C^{10}H^6Br^2O^8$. KEKULÉ.

Man vermischt 200 Gramm Itakonsäure mit 200 bis 250 Gr. Wasser und 250 Gr. Brom, wo sich die Flüssigkeit auf 60 bis 70° erwärmt, die Säure sich auflöst, die Farbe des Broms verschwindet und beim Erkalten die meiste Bibrombrenzweinsäure auskrystallisirt. Der Rest wird durch Einengen erhalten. KEKULÉ.

Farblose Krusten, auch durchscheinende ausgebildete Krystalle. KEKULÉ. Kleine Gruppen aus Blättchen gebildet, seltener einzelne Krystalle, zur farblosen Flüssigkeit leicht schmelzbar, welche nach anhaltendem Schmelzen nur langsam gesteht. CAHOURS.

	Krystalle.		KEKULÉ. Mittel.	CAHOURS. Mittel.
10 C	60	20,69	20,66	20,49
6 H	6	2,07	2,17	2,15
2 Br	160	55,17	55,53	55,23
8 O	64	22,07	21,64	22,13
$C^{10}H^6Br^2O^8$	290	100,00	100,00	100,00

Bei der *trocknen Destillation* entsteht ausser der einbasischen ...onsäure noch eine schön krystallisirende zweibasische, mit der ...nsäure isomere Säure, SWARTS' *Isakonsäure*. SWARTS (*Krit. Zeitschr.* ...4). — *Natrium* reducirt bei Gegenwart von Wasser zu Brenz-

weinsäure. — Bildet beim Kochen mit *kohlensaurem Natron* oder *Kali*, mit *Baryt* oder *Kalk* Brommetall und Akonsäure. $C^{10}H^6Br^2O^8 = C^{10}H^4O^8 + 2HBr$. — Die wässrige Säure scheidet auf Zusatz von *Silbersalpeter* oder *Silberoxyd* einen Theil, und beim Kochen fast alles Brom als Bromsilber aus, dabei eine schwierig krystallisirende Säure bildend, deren bei 150° getrocknetes Barytsalz $C^{10}H^6Ba^2O^{12}$ ist. Also ist die Säure wohl $= C^{10}H^8O^{12}$, nach der Gleichung $C^{10}H^6Br^2O^8 + 4HO = C^{10}H^8O^{12} + 2HBr$ entstanden und homolog mit der in entsprechender Weise aus Bibrombernsteinsäure entstehenden Traubensäure. KEKULÉ. — Beim Erhitzen mit *Iodkalium* werden unter Ausscheidung von Iod Bromkalium und Itakonsäure (also keine Itabijodbrenzweinsäure) gebildet. SWARTS (*Krit. Zeitschr.* 8, 54).

Die Säure löst sich sehr leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

* Mesabibrombrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}Br^2H^6O^8 = C^{10}Br^2H^6O^2,O^6$.

KEKULÉ. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 102; *Lieb. Kopp* 1862, 313.

Wird durch Erhitzen von Mesakonsäure mit Brom auf 60 bis 80° erhalten. — Grosse halbdurchsichtige harte Warzen, welche sich reichlicher als Itabibrombrenzweinsäure, weit weniger als Citrabibrombrenzweinsäure in Wasser lösen. Ihre Salze bilden beim Kochen mit Wasser Krystalle einer flüchtigen Säure mit 48,77 Proc. Brom, anscheinend Bromcrotonsäure.

			KEKULÉ.
10 C	60	20,69	20,58
6 H	6	2,07	2,10
2 Br	160	55,17	55,25
8 O	64	22,07	22,07
$C^{10}Br^2H^6O^8$	290	100,00	100,00

Chlorkern $C^{10}ClH^9$.

* *Monochloramylen* (V, 611). — $C^{10}ClH^9$. Wird neben anderen Chlorverbindungen (s. *Suppl.* 1037) aus Amylen durch Chlor erzeugt. — Siedet bei 90 bis 95°; spec. Gew. bei 0° = 0,9992; Dampfdichte = 3,82 (Rechn. = 3,62). Hält 34,52 Proc. Chlor (Rechn. = 33,97 Proc. Cl). BAUER (*J. pr. Chem.* 100, 41).

* Chlorvaleryl (V, 611).

$C^{10}H^9O^2,Cl$.

MOLDENHAUER. *Ann. Pharm.* 94, 100.
BÉCHAMP. *Compt. rend.* 42, 224; *Lieb. Kopp* 1856, 427.

Man erhitzt 1 At. Dreifach-Chlorphosphor mit 2 At. Baldriansäure auf 80 bis 100°, so lange noch Salzsäure fortgeht, und destil-

lirt das Chlorvaleryl von der rückbleibenden phosphorigen Säure ab. Béchamp. Oder man destillirt Chlorphosphorsäure mit baldriansaurem Natron. Moldenhauer.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft raucht. Moldenhauer. Spec. Gew. 1,005 bei 6^0, kocht bei 115 bis 120^0. Béchamp. — Bildet mit Wasser Baldriansäure und Salzsäure, mit Harnstoff ein dem Acetylharnstoff (*Suppl.* 381) entsprechendes Product. Moldenhauer. Zinin. — Beim Zusammenbringen mit Cyansilber werden Cyanvaleryl und wenig eines zu grossen Krystallen erstarrenden Products von 160 bis 180^0 Siedpunkt, wohl Bicyanbivaleryl erhalten. Hübner u. Cunze (*Ann. Pharm.* 131, 74).

* *Zweifach-Chlor-Monochloramylen* (V, 611). — $C^{10}Cl^3H^9 = C^{10}ClH^9,Cl^2$. Entsteht neben Monochloramylen und Zweifach-Chloramylen beim Einwirken von Chlor auf Amylen und bildet den zwischen 160 und 190^0 siedenden Antheil der Producte. Dieser scheidet beim Erkälten viel weisse federartige kampherartige (riechende?) Krystalle aus, durch Abpressen und Sublimiren zu reinigen; die Mutterlauge zeigt denselben Chlorgehalt wie die Krystalle, hält also vielleicht eine isomere Verbindung. Bauer (*J. pr. Chem.* 100, 42).

	Krystalle.		Bauer.
10 C	60	34,19	34,01
9 H	9	5,13	6,06
3 Cl	106,5	60,68	60,62
$C^{10}ClH^9,Cl^2$	175,5	100,00	100,63

Einfach-gechlortes Chloramylen, $C^{10}Cl^3H^9$, zersetzt bei 170^0 essigsaures Silberoxyd, vielleicht durch Bildung der essigsauren Verbindung eines Amylglycerins, $C^{10}H^{12}O^6$. Wurtz (*Compt. rend.* 43, 478; *Ann. Pharm.* 100, 119).

Chlorkern $C^{10}ClH^7O^2$.

* Citramonochlorbrenzweinsäure (V, 611).
$C^{10}ClH^7O^8 = C^{10}ClH^7O^2,O^6$.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 9, 723.

Wird durch Vereinigung von Salzsäure mit Citrakonsäure erhalten. Man erhitzt Citrakonanhydrid mit seinem Maass starker Salzsäure 2 bis 3 Stunden auf 120^0, lässt die Krystalle abtropfen, presst und löst sie in Aether, welche Lösung man entweder in der Kältemischung erkältet oder freiwillig verdunsten lässt.

Kleine perlglänzende fett anzufühlende Blättchen, welche sich trocken oder in Lösung bei wenig erhöhter Temperatur in Salzsäure und Mesakonsäure zerlegen. Bildet mit Basen Kohlensäure und Crotonsäure. Die Lösung in kaltem Wasser fällt Silbersalpeter nicht, ausser beim Erwärmen durch Bildung von Chlorsilber.

* Itamonochlorbrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}ClH^7O^8 = C^{10}ClH^7O^2,O^6$.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 8, 52; 9, 721; 10, 648.

Bildet sich durch Addition von Salzsäure zu Itakonsäure. — Man erhitzt Itakonsäurepulver mit seinem doppelten Gewicht sehr conc. Salzsäure 3 Stunden auf 130°, lässt auf etwa 50° erkalten und stört die Krystallisation durch Schütteln und Erkälten. Das erhaltene Krystallpulver wird mit kaltem Wasser rasch gewaschen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt.

Weisse matte oder, wenn aus Weingeist erhalten, etwas glänzende Warzen, welche bei 140 bis 145° schmelzen und beim Erkalten lange flüssig bleiben. Geruchlos, schmeckt angenehm sauer.

Verliert bei 150° zwei Atom Wasser und etwas Salzsäure und geht meist in Anhydrid über. — Kocht bei 225 bis 230° unter Entweichen von Wasser, Salzsäure und einem Oel, welches nach einiger Zeit wieder zu Krystallen der angewandten Säure gesteht. — Durch Verdunsten der wässrigen Lösung in der Wärme, vollständiger durch Erhitzen mit Wasser auf 150° wird, indem Wasserrest gegen Chlor eintritt, Itamalsäure, $C^{10}H^8O^{10}$, zugleich auch, indem Salzsäure austritt, Parakonsäure, $C^{10}H^6O^8$, gebildet. So wirken auch Kali, Kalk oder Baryt, daher Salze der Itamonochlorbrenzweinsäure nicht erhalten werden; Ammoniak erzeugt Mesakonsäure und Salmiak. Beim Behandeln mit Silberoxyd wird parakonsaures Silberoxyd gebildet.

Der *Vinester* der Säure, $C^{10}ClH^5(2C^4H^5)O^8$, wird durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Säure als farbloses bitteres Oel erhalten, welches bei 250 bis 252° unter Entwicklung von etwas Salzsäure siedet und sich nicht in Wasser löst.

* Mesamonochlorbrenzweinsäure (V, 611).

$C^{10}ClH^7O^8 = C^{10}ClH^7O^2,O^6$.

Th. Swarts. *Krit. Zeitschr.* 9, 724; 10, 648.

Wird durch wiederholtes Erhitzen von Mesakonsäure mit neuen Mengen sehr conc. Salzsäure auf 160° gebildet und krystallisirt nach dem Einengen der Lösungen im Wasserbade beim Stehen neben Kalk. Man entfernt die anfangs erscheinenden matten Warzen unverändert gebliebener Mesakonsäure und reinigt die kleinen glänzenden Krystalle durch Umkrystallisiren.

Sehr glänzende kleine abgeplattete Krystalle, welche ohne Zersetzung zu erleiden bei 129 bis 130° schmelzen. Zerfällt mit Basen in Kohlensäure und Crotonsäure. — Löst sich leichter als Mesakonsäure in kaltem Wasser, kochendes Wasser erzeugt Mesakonsäure und Salzsäure, nebenbei durch Austausch von Chlor gegen

Wasserrest *Mesamalsäure*. Letztere Säure ist zerfliesslich, von 60° Schmelzpunkt und findet sich auch in den Mutterlaugen der Mesachlorbrenzweinsäure.

Chlorkern $C^{10}Cl^2H^8$.

* Bichlormylaldid (V, 611).

$C^{10}Cl^2H^8O^2 = C^{10}Cl^2H^8,O^2$.

Kündig. *Ann. Pharm.* 114, 1; *Répert. Chim. pure* 2, 225; *Lieb. Kopp* 1860, 317.

Mylaldid erhitzt sich beim Einleiten von Chlorgas und bildet, wenn man zur Beendigung der Einwirkung auf 100° erwärmt, Producte, welche beim Destilliren theilweis verkohlen, aus denen aber ein bei etwa 147° übergehender Antheil gesondert werden kann, welcher Bichlormylaldid ist.

In Wasser unlösliches Oel, nicht durch Kochen mit Kalilauge zersetzbar. — Vereinigt sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen, welche mit Wasser und Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, gleiche Atome des Aldids und 2-fach-schwefligsauren Natrons halten.

			Kündig.
10 C	60	23,16	22,96
9 H	9	3,47	3,48
2 Cl	71	27,41	27,21
Na	23	8,88	9,10
S^2O^8	96	37,08	
$C^{10}H^8Cl^2O^2,HO,NaO,S^2O^4$	259	100,00	

* *Bichlorsalpetrigmylester* (V, 611). — $C^{10}Cl^2H^9O,NO^3$. Bildet sich bei anhaltendem Einleiten von Chlor in auf 100° erwärmten Salpetrigmylester und wird durch Schütteln mit Quecksilber und wässrigem Ammoniak von Chlor und Salzsäure befreit. — Farblose sehr bittere Flüssigkeit von Ananasgeruch, 1,2333 spec. Gew. bei 12°. Geräth beim Erhitzen auf 90° ins Sieden, aber sersetzt sich dabei. Mischt sich nicht mit Wasser und wird davon nicht zersetzt. Guthrie (*Ann. Pharm.* 111, 84).

			Guthrie.
10 C	60	32,26	36,53
9 H	9	4,84	5,93
2 Cl	71	38,20	36,39
NO^4	46	24,70	21,15
$C^{10}Cl^2H^9O,NO^3$	186	100,00	100,00

* Zweifach-Chlor-Bichloramylen (V, 611).

$C^{10}H^8Cl^4 = C^{10}Cl^2H^8,Cl^2$.

A. Bauer. *Par. Soc. Bull.* 27. April 1860, 171; *Compt. rend.* 51, 572; *Krit. Zeitschr.* 1860, 747; *Lieb. Kopp* 1860, 405.

Chlorure d'amyle trichloré. — 1. Wird durch langdauerndes Behandeln von Amylwasserstoff mit Chlor, zuletzt bei 100°, gebildet und aus dem sehr dickflüssigen Product durch gebrochene Destillation gesondert, wobei es zwischen 230 und 250° übergeht, aber sich bei wiederholtem Destilliren zersetzt. — Farblose schwere und dicke Flüssigkeit, welche durch weingeistiges Kali unter Bildung von Trichloramylen zersetzt wird. — Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

2. Eine mit dieser isomere oder identische Verbindung bildet sich neben Zweifach-Chloramylen (*Suppl.* 1066) und andern Producten beim Einwirken von Chlor auf Amylen und geht bei der gebrochenen Destillation zwischen 220 und 230° über. — Wasserhelle riechende Flüssigkeit von 1,4292 spec. Gew. bei 0°. Zersetzt sich etwas beim Destilliren. Weingeistiges Kali scheidet viel Chlorkalium ab, ohne auch bei 130° ein chlorfreies und destillirbares Product zu bilden. Bauer (*J. pr. Chem.* 100, 43).

			Bauer.	
			1.	2.
10 C	60	28,57	28,27	28,70
8 H	8	3,80	3,81	4,00
4 Cl	142	67,63	68,21	68,14
$C^{10}Cl^2H^8,Cl^2$	210	100,00	100,29	100,84

Chlorkern $C^{10}Cl^3H^7$.

* Trichloramylen (V, 611).
$C^{10}Cl^3H^7$.

A. Bauer. *Par. Soc. Bull.* 27. April 1860, 174.

Wird durch Behandeln von Zweifach-Chlor-Bichloramylen mit weingeistigem Kali gebildet und kocht gegen 200°.

			Bauer.
10 C	60	34,58	34,52
7 H	7	4,04	4,09
3 Cl	106,5	61,38	62,20
$C^{10}Cl^3H^7$	173,5	100,00	100,81

Nitrokern $C^{10}XH^9$.

* Nitrobaldriansäure (V, 612).
$C^{10}NH^9O^8 = C^{10}XH^9,O^4$.

Brazier u. Gossleth. *Ann. Pharm.* 75, 263.
Dessaignes. *Compt. rend.* 33, 164; *Ann. Pharm.* 79, 374.

1. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Capron (V, 815) werden ein in Kali unlösliches Oel und eine flüchtige ölartige Säure er-

halten, deren krystallisches Silbersalz in der Hitze schwach verpufft und 42,24 Proc. Silber hält, welche also wohl Nitrobaldriansäure ist. Brazier u. Gossleth. — 2. Kocht man Baldriansäure 18 Tage mit Salpetersäurehydrat und destillirt, so geht zu Anfang Oel über, bei weiterem Erhitzen entstehen rothe Dämpfe, nach deren Auftreten man die Flüssigkeit zum Syrup verdunstet. Aus dem Syrup scheiden sich beim Stehen dünne Krystalle, welche nach der Reinigung in schönen, dachziegelartig gelagerten rhombischen Tafeln erhalten werden. Sie sublimiren gegen 100° und destilliren bei höherer Temperatur, lösen sich leicht in kochendem und viel weniger in kaltem Wasser. Ihr Kalksalz krystallisirt in Nadeln, welche beim Auflösen in Wasser sich drehen. Das sehr lösliche Bleisalz krystallisirt in dünnen Säulen, das Eisenoxydsalz ist ein dem bernsteinsauren Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag, das Silberoxydsalz scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen glänzenden Säulen. Diese Säure scheint Nitrobaldriansäure oder *Nitroangeliksäure*, $C^{10}XH^{7}O^{4}$, zu sein. Dessaignes.

Nitrobaldriansäure.			Dessaignes.	Nitroangeliksäure.		
10 C	60	40,81	40,93	10 C	60	41,38
N	14	9,52	10,12	N	14	9,66
9 H	9	6,12	6,18	7 H	7	4,82
8 O	64	43,55	42,97	8 O	64	44,14
$C^{10}XH^{9}O^{4}$	147	100,00	100,00	$C^{10}XH^{7}O^{4}$	145	100,00

Nitrobaldrians. Silber.			Dessaignes.	Nitroangeliks. Silber.		
10 C	60	23,62	23,61	10 C	60	23,81
N	14	5,52		N	14	5,55
8 H	8	3,15	3,63	6 H	6	2,38
Ag	108	42,52	42,27	Ag	108	42,85
8 O	64	25,19		8 O	64	25,41
$C^{10}XAgH^{8}O^{4}$	254	100,00		$C^{10}XAgH^{6}O^{4}$	252	100,00

Amidkern $C^{10}AdH^{9}$.

Amylamin (V, 613).

$C^{10}NH^{13} = C^{10}H^{11},NH^{2}$.

Bildung. 1. „Bei der Zersetzung des Cyansäuremylesters (*Suppl.* 1089) [nicht des Allophanmylesters (V, 592)] oder Cyanurmylesters durch Kali.“ Wurtz. — 2. Beim Erhitzen von Iodmylafer mit Ammoniak, doch erfolgt die Einwirkung sehr schwierig und werden bei derselben ausserdem Biamyl-, Triamyl-, sowie viel Tetramylammoniumverbindungen erzeugt. Hofmann (*Ann. Pharm.* 79, 20). Der (aus dem Amylwasserstoff des Petroleums durch Chlor erhaltene) Chlormylafer von Pelouze u. Cahours (*Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 13) bildet nach Ihnen mit weingeistigem Ammoniak bei 100° leicht Amylamin. — 3. Bei der trocknen Destillation eines aus Mylemercaptan und Chlorquecksilber-Amidquecksilber entstehenden Products. Wagner. *S. Suppl.* 1060. — 4. Beim Erhitzen von mylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak auf 150°. Berthelot (*Compt. rend.* 36, 1098; *Ann. Pharm.* 87, 372). — 5. Beim Einwirken von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Valeronitril (V, 618). $C^{10}NH^{9} + 4H = C^{10}NH^{13}$. Mendius (*Ann. Pharm.* 121, 143).

— 6. Beim Erhitzen von Leucin auf 180°. $C^{12}NH^{13}O^4 = C^{10}NH^{13} + 2CO^2$. Schwanert (*Ann. Pharm.* 102, 225).

7. Die Lösung von Horn in conc. Kalilauge lässt beim Destilliren neben Brenzölen und Ammoniak Amylamin übergehen, 4 bis 5 Proc. vom Horn betragend. Limpricht (*Ann. Pharm.* 101, 297). Bei gleicher Behandlung von Wolle wird ein Gemenge von Basen, Butylamin und Amylamin haltend, gebildet. Williams (*Ann. Pharm.* 109, 128).

Bildet einen Bestandtheil des Knochenöls. Anderson (*Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 335). — Bildet sich neben anderen Basen beim Faulen von Hefe, A. Müller (*J. pr. Chem.* 70, 65; *Lieb. Kopp* 1857, 402), Hesse (*J. pr. Chem.* 71, 471); beim Faulen von Weizenmehl. Sullivan (*Lieb. Kopp* 1858, 231).

Kocht unter 0,758 M. Druck bei 95°, Silva (*Compt. rend.* 64, 1299; *Krit. Zeitschr.* 10, 457); kocht bei 95°, Anderson, 97°. Schwanert.

Bei der Oxydation mit *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* bei 70 bis 80° wird Baldriansäure gebildet. Chapman u. Thorp (*Chem. Soc.* (2) 4, 477, 5, 30; *Krit. Zeitsch.* 10, 113). — *Brom-* oder *Iodmylafer* erzeugen Hydrobrom- oder Hydriod-Biamylamin. — *Schwefelkohlenstoff* bildet Krystalle, Wagner (*J. pr. Chem.* 61, 505), von amylsulfocarbaminsaurem Amylamin. Hofmann (*Ann. Pharm.* 115, 260). — Beim Einleiten von *Chlorcyan* in ätherisches Amylamin werden salzsaures Amylamin und *Cyanamylamid* $= C^{12}N^2H^{12}$, gebildet. Cahours u. Cloëz (*Ann. Pharm.* 90, 95). — Vereinigt sich mit den *Aldehyden* unter Austritt von Wasser. Schiff (*Ann. Pharm.* 140, 93).

Schwefelsaures Alaunerde-Amylamin. — Amylaminalaun. Aus schwefelsaurer Alaunerde und salzsaurem Amylamin werden wenige kleine Octaëder erhalten, denen des Kalialauns isomorph. v. Alth (*Ann. Pharm.* 91, 174). Krystallisirt in den Formen des gemeinen Alauns. Schabus (*Lieb. Kopp* 1854, 474). Pasteur (*Compt. rend.* 42, 1259) erhielt diesen Alaun nie in regulären Octaëdern.

Amylamin fällt *Phosphormolybdänsäure* hellgelb flockig. Sonnenschein.

* Isoamylamin (V, 614).

$C^{10}NH^{13} = C^{10}AdH^9,H^2$.

Ad. Wurtz. *Compt. rend.* 63, 1121; *Par. Soc. Bull.* (2) 7, 143; *Ann. Pharm.* 142, 359; *Krit. Zeitschr.* 10, 38.

Bildung. Beim Erhitzen von Pseudoamylharnstoff mit Kalilauge.

Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage auf 150° Krystalle von Pseudoamylharnstoff mit sehr conc. Kalilauge, bis die Krystalle verschwunden und eine leichte Oelschicht gebildet ist. Diese wird abgehoben und über Baryt destillirt.

Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, 0,755 spec. Gew. bei 0°. Corr. Siedpunkt = 78°5. Zersetzt sich nicht bei 250°.

			Wurtz. Mittel.
10 C	60	68,96	69,02
N	14	16,10	
13 H	13	14,94	15,20
$C^{10}NH^{13}$	87	100,00	

Verhält sich zu Amylamin, wie Pseudomylalkohol zu Mylalkohol.

Der Dampf in Berührung mit stark erhitztem *Aetzbaryt* bringt diesen zum Glühen, oder zerlegt sich bei raschem Ueberstreichen unter Entwicklung von brennbaren Gasen, welche kein Amylen halten, und unter Bildung von etwas Cyanbarium. — Conc. wässriges Isoamylamin erhitzt sich beim Schütteln mit *Brom* und nimmt dieses ohne Gasentwicklung zur gelben Flüssigkeit auf, welche mit Wasser als schweres dunkelgelbes Oel übergeht, aber beim Erhitzen für sich verkohlt. Sie ist *Monobromisoamylamin* = $C^{10}NBrH^{12}$ mit 36,43 Proc. C, 7,43 H (Rechn. = 36,14 Proc. C, 7,22 H) und entsteht neben Hydrobrom-Isoamylamin.

Isoamylamin löst sich unter Wärmeentwicklung und nach allen Verhältnissen in *Wasser*. Die Lösung fällt Metallsalze und löst Kupferoxydhydrat wieder auf.

Salzsaures Isoamylamin. — Wird durch Ueberschichten der weingeistigen Lösung mit Aether in schönen Quadratoctaëdern, bei rascherem Abscheiden in Blättchen erhalten. Sehr glänzend, wird an der Luft matt. — Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist.

			Wurtz. Mittel.
10 C	60	48,59	48,79
N	14	11,33	
14 H	14	11,33	11,75
Cl	35,5	28,75	29,09
$C^{10}NH^{13},HCl$	123,5	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Isoamylamin. — Schöne rothe Krystalle des monoklinen Systems, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

	Krystalle.		Wurtz.
10 C	60	20,46	20,67
N	14	4,77	5,17
14 H	14	4,77	5,01
Pt	98,7	33,63	33,33
3 Cl	106,5	36,37	
$C^{10}NH^{13},HCl,PtCl^{2}$	293,2	100,00	

Chlorgold-salzsaures Isoamylamin. — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung in grossen gelben monoklinen Krystallen.

		Krystalle.		Wurtz.
10	C	60	14,05	13,79
	N	14	3,27	
14	H	14	3,27	3,64
	Au	197	46,13	45,86
4	Cl	142	33,28	
$C^{10}NH^{13},HCl,AuCl^3$		427	100,00	

* *Caespitin* (V, 614). $C^{10}NH^{13}$. — Aus den bei trockner Destillation von irischem Torf entstehenden Basen zu scheiden. Findet sich in dem zwischen 95 und 97° übergehenden Antheile. Durch Vermischen dieses Antheils mit Salzsäure und Chlorplatin wird das *Platindoppelsalz* in orangegelben Krystallen erhalten, welches sich bei halbstündigem Kochen mit Wasser nach Art des Pyridins (*Suppl.* 995) zerlegt und gelbe glänzende Schuppen von salzsaurem Platinocaespitin, $C^{10}NH^{11}Pt,2HCl$, abscheidet. — Caespitin wird durch Iodvinafer in Hydriod-Aethylcaespitin verwandelt, dessen Verbindung mit Salzsäure und Chlorplatin in gelben glimmerartigen Blättchen anschiesst und sich kaum in Wasser löst. Church u. Owen (*Phil. Mag.* (4) 20, 110; *Chem. Centr.* 1860, 803).

	Caespitin.		Church u. Owen.		Platindoppelsalz.		Church u. Owen.	
10 C	60	68,97	68,81	10 C	60	20,43	20,34	
N	14	16,09		N	14	4,77		
13 H	13	14,94	15,00	14 H	14	4,77	4,86	
				Pt	98,7	33,74	33,68	
				3 Cl	106,5	36,29	36,36	
$C^{10}NH^{13}$	87	100,00		$+HCl,PtCl^2$	293,2	100,00		

* *Aethylamylamin* (V, 614). $C^4H^5,C^{10}H^{11},HN$. — Bildet bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Essigsäure und Baldriansäure. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 171).

* Biamylamin (V, 614).

$C^{20}NH^{23} = 2C^{10}H^{11},HN$.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 79, 20; *Phil. Trans.* 1851, 2, 357; *Lieb. Kopp* 1851, 492.

Ein Gemenge von Amylamin und Brommylafer gesteht langsam in der Kälte und rascher beim Erhitzen zu Krystallen von Hydrobrom-Biamylamin, aus welchen man die Base scheidet. Hofmann. Entsteht neben Amylamin bei der Zersetzung von Cyansäure- oder Cyanursäure-Mylester mit Kali. Silva.

Leichtes Oel von etwa 170° Siedpunkt, stark brennendem Geschmack, dem Amylamin ähnlich riechend. Hofmann. Siedpunkt 178 bis 180°; spec. Gew. 0,7825 bei 0°. Ertheilt dem Wasser schwach alkalische Reaction. Silva (*Compt. rend.* 64, 1299; *Krit. Zeitschr.* 10, 457).

Löst sich kaum in *Wasser*. — Das *hydriodsaure Salz* bildet kleine Tafeln. Anderson (*Ann. Pharm.* 105, 336).

Salzsaures Biamylamin. — In Wasser fast unlösliches Krystallpulver.

				Anderson.	Hofmann.
20	C	120	62,10	61,80	
	N	14	7,16		
24	H	24	12,40	12,63	
	Cl	35,5	18,34	18,50	18,00
$2C^{10}H^{11},HN,HCl$		193,5	100,00		

Chlorplatin-salzsaures Biamylamin. — $C^{20}NH^{23},HCl,PtCl^2$. Scheidet sich aus der warmen Lösung in Oeltropfen, welche allmählich krystallisch werden und hält 27,10 Proc. Platin (Rechn. = 27,17 Proc. Pt). Hofmann. Schöne citrongelbe Blätter, welche sich auch in heissem Wasser wenig, leicht in Weingeist und Aether lösen. Silva.

Biamylamin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Methyläthylamylamin (V, 614).

$C^{16}NH^{19} = C^2H^3,C^4H^5,C^{10}H^{11},N$.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 78, 284.

Wird beim Erhitzen von Methylbiäthylamylammonoxydhydrat neben Wasser und Vinegas gebildet.

Farbloses Oel von Gewürzgeruch, 135° Siedpunkt. Alkalisch, etwas in Wasser löslich.

Bildet krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz fällt aus conc. Lösungen als Oel nieder, welches zu schönen gelben Nadeln erstarrt. Es hält 29,36 Proc. Platin ($C^{16}NH^{19},HCl,PtCl^2$ = 29,44 Proc. Pt).

* Biäthylamylamin (V, 614).

$C^{18}NH^{21} = 2C^4H^5,C^{10}H^{11},N$.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 78, 282.

Wird durch Erhitzen von Amyltriäthylammoniumoxydhydrat erhalten. — Oel, welches leichter als Wasser ist, alkalisch reagirt, eigenthümlich riecht und etwas bitter schmeckt. Siedet bei 154°.

Löst sich spärlich in *Wasser*. Bildet krystallisirbare zerfliessliche Salze, ein *Platindoppelsalz* mit 28,03 Proc. Platin (= $C^{18}NH^{21},HCl,PtCl^2$), welches in orangegelben Nadeln anschiesst.

* Triamylamin (V, 614).

$C^{30}H^{33}N = 3C^{10}H^{11},N$.

Hofmann. *Ann. Pharm.* 79, 22.

Wird als Hydrobromverbindung durch Einwirken von Biamylamin auf Bromamyl, oder für sich durch Destilliren von Tetramylammoniumoxydhydrat erhalten. Hofmann. Findet sich unter den durch Kali aus Cyansäure- und Cyanursäure-Mylester erzeugten Producten. Silva (*Compt. rend.* 64, 1299; *Krit. Zeitschr.* 10, 457). — Flüssigkeit von den Eigenschaften des Biamylamins und 257° (gegen 205°, Silva) Siedpunkt.

Das *salzsaure Salz* bildet perlglänzende Krystalle, welche 13,73 Proc. Salzsäure halten (Rechn. = 13,85 Proc. HCl). Das *Platindoppelsalz* ist eine zähe allmählich krystallisch werdende Masse mit 22,82 Proc. Platin (Rechn. = 22,78 Proc. Pt), Hofmann, es bildet rhombische Säulen. Silva.

* *Dreifach-Iod-Trimethylamylammonium* (V, 614). — Man vermischt Iod-Trimethylamylammonium mit 2 At. Iod in weingeistiger Lösung. — Platte rhombische Säulen, dunkelbraun, zum citrongelben Pulver zerreiblich. S. d. Messungen am angeg. Orte. — Schmilzt bei 80°. Vereinigt sich nicht mit mehr Iod. R. Müller (*Ann. Pharm.* 108, 4).

			Müller.
$C^{16}NH^{20}$	130	25,44	
3 I	381	74,56	74,38
$3C^2H^3,C^{10}H^{11},NI^3$	511	100,00	

* Methylbiäthylamylammoniumverbindungen (V, 614).

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 78, 283.

Iodformafer wirkt sehr heftig auf Biäthylamylamin, weisse Krystalle der Iodverbindung erzeugend, deren wässrige Lösung mit Silberoxyd Iodsilber und die wässrige Base bildet.

Das wässrige *Methylbiäthylamylammonoxydhydrat*, $C^2H^3,2C^4H^5,C^{10}H^{11},NO,HO$, reagirt alkalisch und zerfällt beim Destilliren in Vinegas und Methyläthylamylamin. Es bildet krystallisirbare Salze und ein *Platindoppelsalz* mit 27,29 Proc. Platin ($C^{20}NH^{24}Cl,PtCl^2$ = 27,17 Proc. Pt). — Die *Iodverbindung* wird aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge gefällt.

* Triäthylamylammoniumverbindungen (V, 614).

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 78, 279.

Triäthylamin vereinigt sich beim Erhitzen mit Iodmylafer zu Krystallen von Iod-Triäthylamylammonium, aus deren wässriger Lösung Silberoxyd Iodsilber scheidet und wässriges Triäthylamylammoniumoxydhydrat herstellt. Letzteres ist eine alkalische sehr bittere Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen Syrup zurücklässt und bei weiterem Erhitzen unter Ausgabe von Vinegas, Bildung von Wasser und Biäthylamylamin zerfällt.

Die Base bildet mit *Schwefelsäure* ein gummiartiges Salz, mit *Salpetersäure* harte beständige Nadeln von kühlendem Geschmack, mit *Salzsäure* zerfliessliche Blätter.

Iod-Triäthylamylammonium. — Fettglänzende Nadeln, sehr löslich in Wasser und Weingeist, durch reines oder kohlensaures Kali aus der wässrigen Lösung unverändert fällbar.

			Hofmann.
$C^{22}NH^{26}$	172	57,51	
I	127	42,49	42,51
$3C^4H^5,C^{10}H^{11},NI$	299	100,00	

Platindoppelsalz. — Wird nur aus der conc. Lösung des salzsauren Salzes durch Chlorplatin gefällt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Schöne orange- oder hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Hält 25,76 Proc. Platin (Rechn. für $C^{22}NH^{26}Cl,PtCl^2$ = 26,16 Proc. Pt).

* Tetramylammoniumverbindungen (V, 614).

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 79, 24.

Erhitzt man Triamylamin mit Iodmylafer 3 bis 4 Tage zum Sieden, so erstarrt die Mischung zu Krystallen von Iod-Tetramylammonium. Dieselbe Verbindung wird durch mehrwöchentliches Kochen von Ammoniakwasser mit überschüssigem Iodmylafer gebildet, hier neben den Hydriodverbindungen des Ammoniaks, Amylamins, Biamylamins und Triamylamins. — Indem man die Krystalle für sich erhitzt wird Iodmylafer entfernt, der Rückstand mit Kalilauge gekocht, lässt Ammoniak und die niederen Amylbasen übergehen, während das Iodtetramylammonium beim Erkalten der alkalischen Lösung krystallisirt. Durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd werden Iodsilber und wässriges Tetramylammoniumoxydhydrat erhalten.

Tetramylammoniumoxydhydrat. — Die wässrige alkalische und sehr bittere Lösung scheidet beim Einengen ein allmählich erstarrendes Oel aus und lässt bei Kohlensäureabschluss schöne zolllange und zolldicke Krystalle anschiessen, welche beim Erwärmen schmelzen, Krystallwasser abgeben und Tetramylammonoxydhydrat = $4C^{10}H^{11}NO,HO$, als zähe halbfeste durchsichtige Masse zurücklassen. Die Krystalle sind wenig, das Oxydhydrat ist sehr zerfliesslich, letzteres lässt bei 100° etwas Triamylamin entweichen und zerfällt bei höherer Temperatur völlig in Amylen, Wasser und Triamylamin. — Löst sich wenig in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Kalilauge als Oel gefällt.

Wässriges Tetramylammonoxydhydrat mit Wasserstoffhyperoxyd im Vacuum zur Trockne verdunstet, lässt einen Rückstand, welcher frei ist von Hyperoxyden. Brodie (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 226).

Die Tetramylammonverbindungen sind schön krystallisirbar. S. v. Lang's Messungen der monoklinoëdrischen Iodverbindung und des salpetersauren Salzes (*Wien. Acad. Ber.* 55, (2) 412). Das schwefelsaure Salz bildet lange haarartige Fäden, das *salpetersaure* Nadeln (dünne rhombische Platten, v. Lang), das *salzsaure* zerfliessliche Blätter, das *oxalsaure* grosse sehr bittere und zerfliessliche Platten.

Chlorplatin-salzsaures Tetramylammonium, $4C^{10}H^{11},Cl,PtCl^2$, wird aus dem salzsauren Salz durch Chlorplatin als blassgelber käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich allmählich in Nadeln verwandelt. Hält 19,63 Proc. Platin (Rechn. = 19,60 Proc. Pt).

* Amylfurfurin (V, 614).

$C^{40}N^2H^{22}O^6 = C^{30}N^2H^{11}(C^{10}H^{11})O^6$.

Davidson. *Chem. Centr.* 1855, 853.

Durch mehrtägiges Erhitzen von Furfurin mit überschüssigem Iodmylafer und Abdampfen wird die *Hydriodverbindung* als Gummi erhalten, welches beim Wiederauflösen strahlig krystallisirt und sich schwierig in Wasser löst. — Das *Platindoppelsalz*, $C^{30}N^2H^{11}(C^{10}H^{11})O^6,HCl,PtCl^2$, ist ein gelbes schwerlösliches Krystallpulver mit 17,74 Proc. Platin (Rechn. = 18,14 Proc. Pt).

		Hydriodverbindung.		Davidson.
40	C	240	51,50	51,78
2	N	28	6,00	
23	H	23	4,93	4,76
6	O	48	10,30	
	I	127	27,27	27,34
$C^{30}NH^{11}(C^{10}H^{11})O^6,HI$		466	100,00	

* Amidobaldriansäure (V, 615).

$C^{10}NH^{11}O^4 = C^{10}AdH^9,O^4$.

v. Gorup-Besanez. *Ann. Pharm.* 98, 15; *Lieb. Kopp* 1856, 706.
Clark u. Fittig. *Ann. Pharm.* 139, 200; *Lieb. Kopp* 1865, 319.
Schlebusch. *Ann. Pharm.* 141, 326.

Vorkommen. Aus der Bauchspeicheldrüse des Rindes erhielt v. Gorup-Besanez bei Darstellung von Leucin (etwa nach V, 367, 6) mit dem Leucin Krystalle (sein *Butalanin*), welche beim Kochen mit Weingeist von 0,82 spec. Gew. schwieriger als Leucin in Lösung gingen und beim Erkalten in Nadeln und sternförmig geordneten durchsichtigen Säulen anschossen, sehr verschieden von den mattweissen Leucinkrystallen. Sie zeigen die Zusammensetzung der Amidobaldriansäure, auch sind Clark u. Fittig trotz einiger Abweichungen geneigt, beide Körper für einerlei zu halten, was Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 142, 374) neuerdings bestätigt.

Bildung. Beim Erhitzen von Monobrombaldriansäure (Monochlorbaldriansäure, Schlebusch) mit Ammoniak. $C^{10}BrH^9O^4 + 2NH^3 = C^{10}NH^{11}O^4 + NH^4Br$. Clark u. Fittig. Cahours (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 83).

Darstellung. Man erhitzt Brombaldriansäure 24 Stunden mit conc. Ammoniakwasser auf 100°, verjagt das überschüssige Ammoniak, digerirt den Rückstand mit Bleioxydhydrat, so lange noch Ammoniak entweicht, filtrirt, entfernt das gelöste Blei durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat zum Syrup, welcher beim Stehen krystallisch erstarrt. Diese Krystalle werden mit Aetherweingeist gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. Clark u. Fittig.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige Blättchen, welche beim Trocknen undurchsichtig weiss werden, aus mikroskopischen sehr flachen monoklinen Säulen bestehend. Verdampft bei vorsichtigem

Erhitzen und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung in Flocken. Neutral. Clark u. Fittig.

	Krystalle.		v. Gorup.	Clark u. Fittig.	Schlebusch.
10 C	60	51,28	51,56	50,83	50,91
N	14	11,97	11,96	12,43	
11 H	11	9,40	9,47	9,77	9,67
4 O	32	27,35	27,01	26,97	
$C^{10}NH^{11}O^{4}$	117	100,00	100,00	100,00	

Homolog mit Leimsüss und Leucin.

Bei raschem *Erhitzen* werden alkalische Tropfen, wohl von Butylamin erhalten. — *Verbrennt* auf Platinblech mit bläulicher Flamme ohne Rückstand.

Löst sich in *Wasser* etwas schwieriger als Leucin. Verbindet sich mit *Säuren* zu luftbeständigen Krystallen. Clark u. Fittig. v. Gorup fand die Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure zerfliesslich, eine schwefelsaure Verbindung konnte nicht deutlich krystallisirt, ein Platindoppelsalz nicht erhalten werden.

Salzsaure Amidobaldriansäure. — Feine Nadeln. v. Gorup. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten eine weisse Masse, durch Aether von überschüssiger Salzsäure zu befreien. Krystallisirt aus Wasser neben Vitriolöl in grossen luftbeständigen Tafeln. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Clark u. Fittig.

			Clark u. Fittig.
10 C	60	39,09	38,67
N	14	9,12	
12 H	12	7,81	8,08
4 O	32	20,85	
Cl	35,5	23,13	23,21
$C^{10}NH^{11}O^{4},HCl$	153,5	100,00	

Salpetersaure Amidobaldriansäure. — $C^{10}NH^{11}O^{4},HO,NO^{5}$. Breite Blättchen u. Säulen. v. Gorup. Strahlig krystallische Masse, nicht zerfliesslich. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Clark u. Fittig.

Amidobaldriansäure löst sich in *Kalilauge* und *Ammoniak* ohne Zersetzung. Ihre Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. v. Gorup.

Amidobaldriansaures Kupferoxyd. — Scheidet sich aus dem Gemisch der wässrigen Säure mit essigsaurem Kupferoxyd in durchsichtigen blauen Schuppen, welche sich schwierig in heissem Wasser und nicht in Weingeist lösen. Clark u. Fittig.

			Clark u. Fittig.
10 C	60	40,62	40,21
N	14	9,47	
10 H	10	6,77	6,29
4 O	32	21,68	
Cu	31,7	21,46	21,36
$C^{10}NH^{10}CuO^4$	147,7	100,00	

Silbersalz. — Die wässrige Säure löst sehr wenig Silberoxyd, aber vermischt man sie heiss mit Silbersalpeter und Ammoniak, so werden beim Erkalten kuglige Krystalle erhalten, welche sich schwierig in heissem und kaum in kaltem Wasser lösen. Clark u. Fittig.

			Clark u. Fittig.
$C^{10}NH^{10}O^4$	116	51,79	
Ag	108	48,21	47,78
$C^{10}NH^{10}AgO^4$	224	100,00	

Chlorplatin fällt die salzsaure Lösung nicht.

Amidobaldriansäure löst sich kaum in kaltem, schwierig in kochendem *Weingeist* und kaum in *Aether*. Clark u. Fittig.

Amidkern $C^{10}Ad^2H^2O^6$.

Inosinsäure (V, 616).

Limpricht. *Ann. Pharm.* 133, 301; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 295; *Lieb. Kopp* 1865, 672.

Wurde aus Hornfischen, ein Mal auch aus Häringen, nicht aus Flundern und Ochsenherzen erhalten.

Darstellung des Barytsalzes. Man fällt die vom Eiweiss, den phosphorsauren Salzen und dem Kreatin befreite Fleischflüssigkeit von Hornfischen mit essigsaurem Silberoxyd, sammelt, wäscht den Niederschlag, zerlegt ihn mit Hydrothion, engt das Filtrat bei sehr gelinder Wärme, endlich neben Vitriolöl ein und versetzt es mit Barytwasser, welches inosinsauren Baryt fällt.

Das *Barytsalz* wird durch Umkrystallisiren in perlglänzenden Blättchen erhalten, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, aber nach dem Trocknen in kochendem Wasser zum Harz schmelzen ohne sich viel zu lösen. Sie verlieren, wenn sie neben Vitriolöl, im Vacuum und endlich bei 110° getrocknet werden, im Ganzen 13,4 Proc. Wasser. — Ein äusserlich ähnliches Barytsalz, aber von anderer Zusammensetzung, aus Häringen nach V, 616 dargestellt, verlor bei 110° 19,1 bis 20,4 Proc. Wasser.

Barytsalze bei 110° nach Limpricht.

	a.	b.	
	Aus Hornfischen.	Aus Häringen.	
BaO	30,37	24,79	25,57
C	23,7	25,8	26,3
N	10,7	11,8	11,7
H	3,0	2,8	2,9
O	32,23	34,81	33.53
	100,00	100,00	100,00

Limpricht giebt für a die Formel $C^{20}N^{4}H^{14}Ba^{2}O^{22}$, für b $C^{26}N^{5}H^{17}Ba^{2}O^{28}$ + 16 Aq.

Die aus dem Barytsalz a geschiedene Säure ist ein farbloser Syrup, welcher Krystallspuren zeigt.

Stickstoffkern $C^{10}NH^{9}$.

Piperidin (V, 618).

$C^{10}NH^{11} = C^{10}NH^{9},H^{2}$.

Bereits VII, 482 als Nachtrag abgehandelt.

Wertheim unterwirft zur Darstellung von Piperidin den weingeistigen Auszug des Pfeffersamens mit überschüssigem Aetzkali gemischt der Destillation, wo wässriges Piperidin, Ammoniak und flüchtiges Oel übergehen. Man neutralisirt mit Salzsäure oder Schwefelsäure, dampft ab, zieht mit absolutem Weingeist aus, dampft wieder ab und beseitigt anhängendes Oel durch Filtriren und wiederholtes Abdampfen der wässrigen Lösung. So werden aus 28 Kilogr. Pfeffer 350 Gr. Piperidin erhalten.

Piperidin erhitzt sich beim Einleiten von salpetriger Säure und wird zu Stickoxydpiperidin. Wertheim (*Ann. Pharm.* 127, 75).

Ueber die Krystallformen des *Chlorplatin-salzsauren Piperidins* (VII, 484), der beiden Verbindungen des *Piperidinharnstoffs* (VII, 485) mit *Salzsäure* und *Chlorplatin*, $2(C^{12}N^{2}H^{12}O^{2}),HCl,PtCl^{2}$ und $C^{12}N^{2}H^{12}O^{2},HCl,PtCl^{2}$ s. v. Zepharovich (*Wien. Acad. Ber.* 52 (1), 241; *Lieb. Kopp* 1866, 479).

* *Stickoxydpiperidin* (V, 618). $C^{10}H^{10}N^{2}O^{2} = C^{10}NH^{10}(NO^{2})$. Man leitet salpetrige Säure in erkältetes Piperidin bis zur Sättigung, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt, entfernt die überschüssige salpetrige Säure durch Kohlensäure, versetzt das Product mit seinem Maass Wasser, entsäuert mit Kalilauge, schüttelt mit Phosphorsäureglas und sehr wenig Wasser, wäscht, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt im Kohlensäurestrom. — Blassgelbes Oel von unangenehmem Gewürzgeruch, brennendem Geschmack, 1,0659 spec. Gew. bei 15°5. Kocht bei 240° unter einiger Zersetzung, aber verflüchtigt sich schon bei 160 bis 180° ziemlich rasch ohne Veränderung. Neutral. Dampfdichte = 4,04 (Rechn. = 3,94). — Wird durch Zink und verdünnte Salzsäure oder durch Salzsäuregas bei 100° unter Rückbildung von Piperidin zerlegt, wobei das Stickoxyd im ersteren Falle als Ammoniak, im letzteren als chlorsalpetrige Säure austritt. Bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt Salzsäuregas Krystalle, welche dann zum Syrup schmelzen, dieser hält 39,09 Proc. Salzsäure, ist also zweifach-salzsaures Stickoxydpiperidin, $C^{10}NH^{10}(NO^{2}),2HCl$ (Rechn. = 39,04 Proc. HCl). — Stickoxydpiperidin löst sich etwas in Wasser, durch Kochsalz aus der Lösung zu scheiden. Es löst sich sehr leicht in conc. Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure und wird meist durch Wasser, vollständiger durch Kalihydrat gefällt. Wertheim (*Ann. Pharm.* 127, 75; *Par. Soc. Bull.* 6, 151; *Lieb. Kopp* 1863, 439).

			Wertheim. Mittel.
10 C	60	52,63	52,36
2 N	28	24,56	24,51
10 H	10	8,77	8,95
2 O	16	14,04	14,18
$C^{10}NH^{10},NO^{2}$	124	100,00	100,00

Valeronitril (V, 618). $C^{10}NH^9$. — Bildet sich beim Destilliren von Leucin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 70, 313). Beim Einwirken von Chlor auf Leucin. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 102, 228). S. b. Leucin. — Bildet mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Amylamin. MENDIUS (*Ann. Pharm.* 121, 143).

Das aus Iodbutylafer mit Hülfe von Cyankalium dargestellte *Cyanbutyl* scheint einerlei mit Valeronitril zu sein; es bildet mit Kalihydrat baldriansaures Kali. ERLENMEYER (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 337).

Amylharnstoff (V, 620).

$C^{12}N^2H^{14}O^2 = C^2N^2H^3(C^{10}H^{11})O^2$.

WURTZ. *Compt. rend.* 62, 944; *Ann. Pharm.* 139, 330.

Weisse stark glänzende Blättchen von 120° Schmelzpunkt. Bildet mit Salpetersäure eine flüssige Verbindung. Löst sich in 28,1 Th. Wasser von 27°.

* Pseudoamylenharnstoff (V, 620).

$C^{12}N^2H^{14}O^2 = C^2N^2H^3(C^{10}H^{11})O^2$.

AD. WURTZ. *Compt. rend.* 62, 944; *Ann. Pharm.* 139, 327; *Krit. Zeitschr.* 9, 276.

Das durch Behandeln von cyansaurem Silberoxyd mit Hydriod-Amylen zu erhaltende cyansaure Amylen gesteht beim Schütteln und Hinstellen mit wässrigem Ammoniak zur festen Masse, welche nach dem Auspressen aus kochendem Wasser in Nadeln anschiesst.

Nadeln von 151° Schmelzpunkt, welche beim Erhitzen unter Bildung von krystallischem Sublimat theilweis verdampfen. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge auf 150° in Kohlensäure, Ammoniak und Isoamylamin.

Löst sich in 79,3 Th. Wasser von 27°. — Wird durch Befeuchten mit Salpetersäure in schwere Oeltropfen von salpetersaurem Pseudoamylenharnstoff verwandelt, welche sich leicht in Amylen und salpetersauren Harnstoff zerlegen.

* Pseudodiamylenharnstoff (V, 620).

$C^{22}N^2H^{24}O^2 = C^2N^2H^2(2C^{10}H^{11})O^2$.

AD. WURTZ. *Compt. rend.* 62, 944; *Ann. Pharm.* 139, 330.

Bildet sich beim Zusammenstellen von cyansaurem Amylen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Kalilauge. Durch Lösen in Weingeist und Zusatz von Wasser bis zur Trübung zu reinigen. — Farblose Nadeln, welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimiren und sich zum Netzwerk feiner leichter Nadeln verdichten. — Löst sich kaum in Wasser, löst sich in Salpetersäure, durch Wasser fällbar. Wird durch Kali bei Oelsiedhitze nicht zersetzt.

* Valerylharnstoff (V, 620).

$C^{12}N^2H^{12}O^4 = C^2N^2H^3O^2, C^{10}H^9O^2$.

Moldenhauer. *Ann. Pharm.* 94, 102.

Wird durch Erwärmen von Chlorvaleryl mit Harnstoff erhalten.

Weiche perlglänzende Krystalle oder mikroskopische vierseitige Säulen, welche bei 191° schmelzen und in Blättchen sublimiren. — Löst sich kaum in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in der Wärme.

			Moldenhauer.
12 C	72	50,00	49,97
2 N	28	19,44	
12 H	12	8,33	8,79
4 O	32	22,23	
$C^{12}N^2H^{12}O^4$	144	100,00	

* Trioxamyliden (V, 620).

$C^{30}NH^{33}O^6 = 3C^{10}H^{11}O^2, N$.

J. Erdmann. *Ann. Pharm.* 130, 211; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 454; *Lieb. Kopp* 1864, 418.

Bildung. Beim Erhitzen von Mylaldid mit Ammoniak. $3C^{10}H^{10}O^2 + NH^3 = C^{30}NH^{33}O^6$.

Man erhitzt Mylaldid mit conc. Ammoniakwasser 6 bis 8 Stunden auf 130°, hebt die aufschwimmende Oelschicht ab, destillirt sie zur Entfernung von unverändertem Mylaldid mit Wasser, wäscht den in der Retorte bleibenden Rückstand, löst ihn in conc. Salzsäure, lässt krystallisiren und reinigt die Krystalle durch Waschen mit Wasser, Pressen, Umkrystallisiren aus Weingeist und Waschen mit Aether. Aus dem wässrigen salzsauren Salz wird die Base durch Ammoniak als Oel geschieden.

Dickflüssiges fast farbloses Oel von 0,879 spec. Gew. bei 20°, schwachem, beim Erwärmen stärkeren stechendem Geruch. Reagirt alkalisch.

	Neben Vitriolöl.		Erdmann.
30 C	180	65,45	65,22
N	14	5,09	
33 H	33	12,00	11,84
6 O	48	17,46	
$C^{30}NH^{33}O^6$	275	100,00	

Vereinigt sich bei 3- bis 4-stündigem Erhitzen mit *Iodvinafer* auf 126° theilweis zu einer Iodverbindung, deren weingeistige Lösung durch Silberoxyd zerlegt wird und dabei Aethyl-Trioxamyliden als gelbes stark bitteres und alkalisches Harz bildet.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*.

Salzsaures Salz. — Weisse Krystallkrusten, welche sich bei 100° unter Bildung von Salmiak und einem in Aether löslichen Körper zersetzen.

			Erdmann.
30 C	180	57,78	57,87
N	14	4,49	4,50
34 H	34	10,92	10,85
6 O	48	15,42	14,77
Cl	35,5	11,39	12,01
$C^{30}NH^{33}O^{6},HCl$	311,5	100,00	100,00

Aus dem weingeistigen salzsauren Salz fällt überschüssiges *Chlorplatin* das Platindoppelsalz als Harz, welches nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist in gelbrothen Körnern anschiesst.

			Erdmann.
30 C	180	37,38	37,29
N	14	2,91	
34 H	34	7,06	7,44
6 O	48	9,96	
Pt	99	20,56	21,02
3 Cl	106,5	22,13	
$C^{30}NH^{33}O^{6},HCl,PtCl^{2}$	481,5	100,00	

Trioxamyliden löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Base aus Mylaldidammoniak und Blausäure (V, 620).

$C^{36}N^{5}H^{33}$.

H. Strecker. *Ann. Pharm.* 130, 220.

Erwärmt man Mylaldidammoniak mit wässriger Blausäure, so entsteht eine milchig trübe Flüssigkeit, welche beim Erkalten lange farblose Nadeln mit Oeltropfen abscheidet. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether werden die Nadeln für sich erhalten; sie sind nach der Gleichung: $3C^{10}H^{10}O^{2}+3C^{2}NH+2NH^{3}=C^{36}N^{5}H^{33}+6HO$ gebildet.

Weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei 61 bis 62° schmelzen und beim Erkalten wieder erscheinen.

	Nadeln.		Strecker.
36 C	216	67,71	67,4
5 N	70	21,94	22,5
33 H	33	10,35	10,6
$C^{36}N^{5}H^{33}$	319	100,00	100,5

Salzsaures Salz. — Wird aus der ätherischen Lösung der Base durch Salzsäure in farblosen glänzenden Nadeln geschieden, welche sich, besonders bei Gegenwart freier Säure, wenig in Wasser lösen und sich bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure zu Salmiak und salzsaurem Leucin zersetzen.

		Nadeln.		Strecker.
36	C	216	60,76	61,3
5	N	70	19,69	
34	H	34	9,56	9,6
	Cl	35,5	9,99	10,5
$C^{36}N^5H^{33},HCl$		355,5	100,00	

Die Base löst sich leicht in *Aether*.

* Valeraldin (V, 620).

$C^{30}NH^{31}S^4$.

Beissenhirtz. *Ann. Pharm.* 90, 109.

Bildet sich beim Einleiten von Hydrothion zu in Wasser vertheiltem und mit Ammoniak versetztem Mylaldid-Ammoniak, und sammelt sich als dickflüssiges Oel auf der Flüssigkeit. — Reagirt alkalisch, riecht schwach unangenehm, erstarrt nicht in einer Kältemischung. Anscheinend ohne Zersetzung flüchtig. — Löst sich nicht in Wasser.

Salzsaures Valeraldin. — Valeraldin erstarrt beim Uebergiessen mit Salzsäure zur festen Masse, welche aus heissem Weingeist in Nadeln anschiesst. — Aus der Lösung fällt Silbersalpeter Chlorsilber, welches bald durch Bildung von Schwefelsilber schwarz wird.

				Beissenhirtz.
30	C	180	55,38	54,01
	N	14	4,00	4,66
32	H	32	9,84	10,00
4	S	64	19,69	19,60
	Cl	35,4	10,76	10,84
$C^{30}NH^{31}S^4,HCl$		325,4	100,00	100,00

Valeraldin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Amylxanthonamid (V, 620).

$C^{12}NH^{13}S^2O^2 = C^2S^2,C^{10}H^{11}O^2,NH^2$.

Johnson. *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 142; *Ann. Pharm.* 84, 336; *Lieb. Kopp* 1852, 605.

Xanthamylamid.

Man digerirt Amylbioxysulfocarbonat mit 3 Maass warmen wässrigen Ammoniaks 4 bis 5 Stunden, wobei amylxanthonsaures Ammoniak in Lösung geht, ein Gemenge von Schwefel und Amylxanthonamid ausgeschieden wird. Man sammelt diese auf einem nassen Filter, wäscht und bringt auf ein trocknes Filter, wo der Schwefel zurückbleibt und Amylxanthonamid abtropft, welches man im Vacuum und im warmen Kohlensäurestrome trocknet.

Durchsichtiges gelbes Oel, welches bei 184° kocht und dabei in übergehendes Amylmercaptan und in Cyanursäure zerfällt.

				Johnson.
12	C	72	48,98	49,25
	N	14	9,52	
13	H	13	8,85	9,82
2	S	32	21,77	21,15
2	O	16	10,88	
	$C^{12}NH^{13}S^2O^2$	147	100,00	

Wird durch *rauchende Salpetersäure* unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung von Oeltropfen zersetzt. — Die rothe Lösung von *Iod* in kaltem Amylxanthonamid entfärbt sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines farblosen in Weingeist löslichen Oels, *Brom* bildet schon in der Kälte eine feste weisse Masse, *Chlorwasser* scheidet Schwefel und ein Oel ab. — Beim Kochen mit *Kalilauge* oder *Barytwasser* werden Mylalkohol, Schwefelcyanmetall (und Ammoniak) gebildet.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Die weingeistige Lösung fällt *Bleizucker*, *Einfach-Chlorkupfer* und *Silbersalpeter* nicht. Sie erzeugt mit weingeistigem *Einfach-Chlorquecksilber* weissen krystallischen Niederschlag.

				Johnson. Mittel.
12	C	72	10,45	10,60
	N	14	2,03	1,48
13	H	13	1,89	2,06
2	S	32	4,64	
2	O	16	2,32	
4	Hg	400	58,07	58,10
4	Cl	142	20,60	
	$C^{12}NH^{13}S^2O^2 + 4HgCl$	689	100,00	

Amylxanthonamid bildet beim Einengen mit *Chlorplatin* rothe Krystalle. — Es löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Amylsulfocarbaminsäure (V, 620).

$C^{12}NH^{13}S^4 = C^2H(NH,C^{10}H^{11})S^4$.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 115, 260; *Lond. Roy. Soc. Proc.* 9, 591; *Répert. chim. pure* 1, 513; *Lieb. Kopp* 1859, 379.

Vermischt man Amylamin mit in wasserfreiem Aether gelöstem Schwefelkohlenstoff, so erwärmt sich die Mischung und scheidet beim Erkalten weisse glänzende Schuppen ab, welche mit Salzsäure in salzsaures Amylamin und Amylsulfocarbaminsäure zerfallen. Letztere Verbindung scheidet sich als allmählich krystallisch erstarrendes Oel ab, welches sich leicht in Aether, auch in Ammoniak und Kalilauge löst und mit Amylamin zusammengebracht wieder Krystalle von amylsulfocarbaminsaurem Amylamin bildet.

Amylsulfocarbaminsaures Amylamin entwickelt beim Aufbewahren oder bei längerem Erhitzen auf 100° Hydrothion, wird flüssig

und lässt ein Gemenge von Schwefel und in Weingeist löslichen sehr leicht schmelzbaren Krystallen. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist.

		Krystalle.		Hofmann.
22	C	132	52,80	53,25
2	N	28	11,20	
26	H	26	10,40	10,28
4	S	64	25,60	25,17
$C^{10}NH^{13},C^{12}NH^{13}S^4$		250	100,00	

Amylverbindungen, Phosphor-, Tellur-, Arsen- oder Metallkerne haltend.

*Trimethylamylphosphoniumverbindungen (V, 620).

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 104, 34.

Die *Iodverbindung* bildet sich langsam aus in Aether gelöstem Trimethylphosphin und Iodmylafer und scheidet sich bei Spuren Feuchtigkeit als Syrup aus, welcher sehr langsam gesteht. Sie wird aus absolutem Weingeist in Nadeln erhalten und ist sehr löslich in Wasser.

			Cahours u. Hofmann.
$3C^2H^3,C^{10}H^{11}$	147	53,65	
I	127	46,35	46,22
$3C^2H^3,C^{10}H^{11}I$	274	100,00	

Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in schönen tieforangegelben Nadeln.

			Cahours u. Hofmann.
$3C^2H^3,C^{10}H^{11}$	147	41,74	
3Cl	106,5	30,24	30,25
Pt	98,7	28,02	27,91
$3C^2H^3,C^{10}H^{11}Cl + PtCl^2$	352,2	100,00	

* Triäthylamylphosphoniumverbindungen (V, 620).

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 104, 27.

Aus der Mischung von Triäthylphosphin (*Suppl.* 405) mit Iodmylafer in Aether scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle der Iodverbindung, deren wässrige Lösung durch Silberoxyd zerlegt wird. Verdunstet man das so erhaltene wässrige *Triäthylamylphosphoniumoxydhydrat* und erhitzt den Rückstand, so wird brennbares Gas entwickelt und eine bei etwa 280° siedende Flüssigkeit erhalten, letztere anscheinend Triäthylamylphosphinoxyd, welches nach der Gleichung:

$$3C^4H^5,C^{10}H^{11},PO,HO = 2C^4H^5,C^{10}H^{11},PO^2 + C^4H^6$$

gebildet ist. — Das *Chlorplatin-salzsaure Triäthylamylphosphonium* bildet Säulen mit grader Endfläche, welche sich in Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether lösen.

			Cahours u. Hofmann.	
$3C^4H^5,C^{10}H^{11}$	189	47,94		
3Cl	106,5	27,02	27,42	
Pt	98,7	25,04	25,18	
$3C^4H^5,C^{10}H^{11}Cl,PtCl^2$	394,2	100,00		

* Telluramyl (V, 620).

Wöhler u. Dean. *Ann. Pharm.* 97, 1; *Lieb. Kopp* 1855, 594.

Bei der trocknen Destillation von amylschwefelsaurem Kali mit Tellurkalium. Geht dabei neben Wasser und Mylalkohol als rothgelbes Oel über, welches nicht völlig rein erhalten wird.

Das rothgelbe Oel ist schwerer als Wasser, nicht damit mischbar, von unangenehmem, dem Telluräthyl ähnlichen Geruch. Es kocht bei 198°, dabei Tellur in glänzenden Krystallen ausscheidend. Wird es zur Entfernung von beigemengtem Mylalkohol in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der Lösung durch schwefligsaures Ammoniak geschieden, so zeigt es keine mit Telluramyl übereinstimmende Zusammensetzung.

			Wöhler u. Dean.	
10 C	60	44,44	39,5	38,3
11 H	11	8,14	7,4	8,2
Te	64	47,42	37,0	35,4
$C^{10}H^{11}Te$	135	100,00	83,9	81,9

Die Zersetzungen des Oels scheinen zu zeigen, dass dasselbe einen dem Telluräthyl entsprechenden Antheil enthält.

Es wird an der Luft in eine weisse Masse verwandelt. — Es entwickelt beim Erwärmen mit mässig starker Salpetersäure Stickoxydgas und bildet ein in viel kochendem Wasser lösliches schweres farbloses Oel, welches sich aus der Lösung in dünnen rhombischen Tafeln scheidet. Diese Tafeln sind luftbeständig, geruchlos, bei 40° schmelzbar, sie halten 37,8 Proc. Tellur, also mehr wie salpetersaures Telluramyloxyd, $C^{10}H^{11}TeO,NO^5$ (32,56 Proc. Te), und etwa so viel, wie die Verbindung $2(C^{10}H^{11}TeO),HO,NO^5$ enthalten würde. Aus diesen Tafeln werden durch doppelte Zersetzung die Iod-, Brom- und Chlorverbindungen als in Wasser untersinkende Oele erhalten. — Digerirt man die Chlorverbindung mit Silberoxyd und Wasser, so wird das Wasser, wohl durch Bildung von Telluramyloxydhydrat, stark alkalisch, so dass es Salmiak zu zerlegen vermag. Es erzeugt mit Salzsäure wiederum ein Oel, mit Schwefelsäure zähe farblose krystallisch erstarrende Tropfen, mit schwefliger Säure riechendes gelbrothes Oel, welches wohl das aus dem Oxydhydrat reducirte Telluramyl ist.

* Bimethylbiamylarsoniumverbindungen (V, 620).

Cahours u. Riche. *Compt. rend.* 39, 511; *Ann. Pharm.* 92, 364.
Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 291; *Ann. Pharm.* 122, 212; *Lieb. Kopp* 1861, 554.

Erhitzt man Iodmylafer oder Brommylafer mehrere Tage mit Kakodyl auf 180°, so werden gelbes öliges Iodkakodyl und Krystalle von Iod- oder Brom-Bimethylbiamylarsonium gebildet, welche man durch Pressen und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. $2C^{10}H^{11}I + 2(2C^2H^3,As) = 2C^2H^3,2C^{10}H^{11},AsI + 2C^2H^3,AsI$. — Es sind grosse dünne perlglänzende Tafeln, aus denen beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser, mit schwefelasurem oder salpetersaurem Silberoxyd Bimethylbiamylarsonoxydhydrat, $2C^2H^3,2C^{10}H^{11},AsO,HO$, so wie das schwefelsaure oder salpetersaure Salz erhalten werden.

		Iodverbindung im Vacuum.		Cahours.
24	C	144	38,50	38,25
28	H	28	7,50	7,65
	As	75	20,05	
	I	127	33,95	34,04
$2C^2H^3,2C^{10}H^{11},AsI$		374	100,00	

* Stibbiamyl (V, 620).

? $C^{20}H^{22}Sb = 2C^{10}H^{11},Sb$.

Berlé. *J. pr. Chem.* 65, 400.

Wird die bei Darstellung von Stibtriamyl aus Antimonkalium und Iodmylafer entstehende Masse der Destillation unterworfen und das Destillat über Antimonkalium rectificirt, so erhält man eine Flüssigkeit mit 40,44 Proc. C, 7,70 H. Sie entwickelt bei 80° viel antimonhaltiges Gas und lässt Stibbiamyl zurück.

Grüngelbe leicht bewegliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack und Gewürzgeruch, schwerer als Wasser. Raucht nicht an der Luft, verbrennt beim Anzünden mit leuchtender Flamme und Antimonrauch. Verpufft heftig beim Erhitzen in Sauerstoff.

			Berlé.	
20	C	120	44,28	43,30	45,13
22	H	22	8,12	9,01	8,80
	Sb	129	47,60		
$2C^{10}H^{11},Sb$		271	100,00		

Aetherisches Stibbiamyl nimmt beim Verdunsten aus der Luft Sauerstoff und Kohlensäure auf und wird durch Zuleiten von Kohlensäure völlig in *kohlensaures Stibbiamyloxyd* verwandelt, welches 42,19 Proc. Kohle hält, der Formel $2C^{10}H^{11},SbO,CO^2$ entsprechend. Es ist eine kaum fliessende zähe Masse, löslich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

Das *schwefelsaure Stibbiamyloxyd* und das *salpetersaure Salz* sind amorphe Pulver, die *Chlorverbindung* ist zähe und unkrystallisirbar.

Stibbiamyl mischt sich mit *Aether* und *Weingeist.*

* Stibtriamyl (V, 620).

$C^{30}H^{33}Sb = 3C^{10}H^{11},Sb$.

Berlé. *J. pr. Chem.* 65, 385; *Ann. Pharm.* 97, 316; *Lieb. Kopp* 1855, 586.

Bildung. Beim Einwirken von Iodmylafer auf Antimonkalium. Kann nach Berlé nur durch Ausziehen der Masse mit Aether erhalten werden, während die Destillation Stibbiamyl liefert. Dagegen erhielt E. Cramer (*Züricher naturf. Gesellsch.* 12. Mai 1851; *Pharm. Centr.* 1855, 465; *Lieb. Kopp* 1855, 590) durch Destillation der Masse und Rectificiren über Antimonkalium sein Stibtriamyl als wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,0587 spec. Gew. und unangenehmem Zwiebelgeruch, welche sich mit 2 At. Iod, Brom oder Chlor zu gelben öligen Flüssigkeiten vereinigt. Scheibler (*J. pr. Chem.* 64, 505) fand wie Berlé die aus Iodmylafer und Antimonkalium erzeugte Masse nicht ohne Zersetzung destillirbar, Aether entzog ihr ein oder mehrere Stibamyle.

Darstellung. Man bereitet durch Zusammenschmelzen von Weinstein mit seinem Gewichte Antimon Antimonkalium, welches man mit 1/2 Maass Sand zu Pulver zerreibt und mit Iodmylafer durchfeuchtet. Bei der heftigen Einwirkung entweicht der überschüssige Iodmylafer, nach dessen Fortgehen

man den Rückstand mit Wasser aufweicht und mit Aether erschöpft. Beim Destilliren der vorher mit Wasser vermischten ätherischen Lösung bleibt das Stibtriamyl als schwere Flüssigkeit zurück. Diese Operationen sind bei Luftabschluss in mit Kohlensäure gefüllten Gefässen vorzunehmen.

Eigenschaften. Durchsichtige schwach gelbe Flüssigkeit, in der Kälte bis über 20° sehr zähe. Riecht gewürzhaft, schmeckt bitter, etwas metallisch. Spec. Gew. bei 17° = 1,1333.

			Berlé.	
30 C	180	52,63	51,66	53,55
33 H	33	9,65	10,00	10,00
Sb	129	37,72		
$3C^{10}H^{11},Sb$	352	100,00		

Raucht stark an der *Luft* und oxydirt sich ohne sich zu entzünden, bei einem Gehalt von 2 Proc. an Mylalkohol oder Iodmylafer tritt Oxydation ohne Erwärmung oder Rauch ein. — Wird durch *Iodmylafer* bei 100° nicht verändert. — Löst sich nicht in *Wasser*.

Stibtriamyloxyd. $3C^{10}H^{11},SbO^2$. — Bleibt bei langsamem Verdunsten von ätherischem Stibtriamyl bei Luftzutritt als gelbes sehr zähes Harz, welches sich nicht in Wasser, wenig in Aether und leicht in absolutem Weingeist löst. — Löst sich leicht in Säuren und zersetzt Metallsalze unter Fällung von Oxydhydraten.

Schwefelsaures Stibtriamyloxyd. $3C^{10}H^{11},SbO^2,2SO^3$. — Aus der Iod- oder Chlorverbindung und schwefelsaurem Silberoxyd. Durch Ausziehen mit Weingeist als nicht krystallisirbares Oel zu erhalten. Hält 18,03 Proc. SO^3 (Rechn. = 18,26 Proc).

Chlor-Stibtriamyl. — Wird durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure als gelbe zähe durchscheinende Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser untersinkt ohne sich zu lösen. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu destilliren. Löst sich in Weingeist und Aether.

			Berlé.
30 C	180	43,58	43,63
33 H	33	8,00	9,00
Sb	129	31,23	
2 Cl	71	17,19	16,83
$3C^{10}H^{11},SbCl^2$	413	100,00	

Iod-Stibtriamyl. — Aus Iod und Stibtriamyl oder aus Hydriodsäure und dem Oxyde. Gleicht der Chlorverbindung.

			Berlé.
30 C	180	30,20	30,28
33 H	33	5,54	6,10
Sb	129	21,65	
2 I	254	42,61	40,00
$3C^{10}H^{11},SbI^2$	596	100,00	

Die *Bromverbindung* wird in entsprechender Weise erhalten und gleicht den vorigen Verbindungen.

			Berlé.
30 C	180	36,54	36,04
33 H	33	6,70	6,75
Sb	129	23,34	
2 Br	160	32,92	32,30
$3C^{10}H^{11},SbBr^2$	502	100,00	

Salpetersaures Stibtriamyloxyd. — Zerlegt man Iodstibtriamyl mit weingeistigem Silbersalpeter, so sammelt sich unter dem Weingeist ein rothes Oel, welches sich beim Auflösen in wässrigem Weingeist und längerem Stehen in Krystalle verwandelt. Dieselben Krystalle werden bei langsamem Verdunsten des abgegossenen Weingeists erhalten. — Dünne weisse seidenglänzende Nadelsterne, welche bei etwa 20° schmelzen. — Löst sich nicht in Wasser und Aether.

			Berlé.
$C^{30}H^{33}SbO^2$	358	76,82	
$2NO^5$	108	23,18	22,39
$3C^{10}H^{11},SbO^2,2NO^5$	466	100,00	

Stibtriamyloxyd mit Antimonoxyd. — Scheidet sich bei Oxydation von Stibtriamyl an der Luft als weisses Pulver aus, welchem man anhängendes Stibtriamyloxyd durch Aetherweingeist nur schwierig entziehen kann. Zersetzt sich erst bei Rothglühhitze unter Abscheidung von Kohle und Antimon. Löst sich nicht in Wasser und Salzsäure, unvollständig in rauchender Salpetersäure, langsam und unter Zersetzung in Königswasser. Löst sich nicht in Weingeist und Aether. Bildet mit Hydrothion die folgende Verbindung und ist daher wohl $3C^{10}H^{11},SbO^2,2SbO^3$.

Schwefelstibtriamyl mit Schwefelantimon. — Durch längeres Einleiten von Hydrothion in die unter Weingeist vertheilte vorige Verbindung wird ein orangerother Brei erhalten, welcher sich erst nach Zusatz von viel Aetherweingeist und nach längerem Erwärmen abfiltriren lässt und zum braungelben Pulver austrocknet. Dieses hält 18,38 Proc. Schwefel, der Formel $3C^{10}H^{11},SbS^2,2SbS^3$ entsprechend (Rechn. = 17,59 Proc. S). — Zersetzt sich erst bei Rothglühhitze. Entzündet sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure und verbrennt mit Antimonflamme. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether.

Stibtriamyl löst sich wenig in absolutem *Weingeist*, leicht in *Aether*.

* Zinkamyl (V, 620).

$C^{20}H^{22}Zn^2 = 2C^{10}H^{11},Zn^2$.

Frankland. *Ann. Pharm.* 85, 360. — u. Duppa. *Ann. Pharm.* 130, 122; *Chem. Soc.* (2) 2, 29; *Lieb. Kopp* 1863, 473.

Bildet sich beim Erhitzen von Iodmylafer mit Zink auf 180°, Frankland, wird leichter erhalten durch Erhitzen von Quecksilberamyl mit Zink bei Luftabschluss, wo sich die Zersetzung in 36 Stunden bei 130° vollendet. Man trennt durch Rectificiren von etwas Amylen und Amylwasserstoff.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von Amylgeruch, 1,022 spec. Gew. bei 0°. Siedet bei 220°. Dampfdichte bei 235° = 6,95, zersetzt sich langsam unter Bildung von Amylen und Amylwasserstoff bei 240°.

			Frankland u. Duppa.		Maass.	Dampfdichte.
20 C	120	57,97	57,88			
22 H	22	10,63	10,76	Amyldampf	2	9,8124
2 Zn	65	31,40	31,01	Zinkdampf	1	4,4942
$C^{20}H^{22}Zn^2$	207	100,00	99,65	Zinkamyldampf	2	14,3066
					1	7,1533

Raucht stark an der *Luft* ohne sich zu entzünden, aber verbrennt beim Eintropfen in *Sauerstoff* mit schwacher Explosion und glänzender weisser Flamme. Durch langsame Oxydation werden die Verbindungen $C^{20}H^{22}Zn^2O^2$ und $C^{20}H^{22}Zn^2O^4$ gebildet. — Erwärmt sich mit *Iod* und wird teigig durch Bildung von Iodzinkamyl und Iodmylafer ($C^{20}H^{22}Zn^2 + 2I = C^{10}H^{11}Zn^2I + C^{10}H^{11}I$), bei mehr Iod wird die Masse flüssig und hält Iodzink und Iodmylafer. — Verbrennt in Berührung mit *Chlor* mit russender Flamme. Frankland u. Duppa. — Bildet beim Erhitzen mit *Natrium* Natriumamyl. Wanklyn u. Schenk (*Chem. Soc.* (2) 6, 32). — Bildet mit *Chloracetyl* Methylamylaceton. Popoff (*Par. Soc. Bull.* (2) 5, 36).

* Stannamyl (V, 620).

A. Grimm (1854). *J. pr. Chem.* 62, 385; *Ann. Pharm.* 92, 283; *Chem. Centr.* 1854, 817; *Chem. Gaz.* 1855, 8; *Lieb. Kopp* 1854, 542.

Bildung u. Darstellung. Man zerreibt 2½ bis 3 Unzen Zinnnatrium (aus 1 Th. Na und 6 Th. Sn) mit dem doppelten Gewicht Sand und durchfeuchtet mit Iodmylafer, so dass ein Brei entsteht. Nach einigen Minuten beginnt die nöthigenfalls durch gelindes Erwärmen einzuleitende Einwirkung unter solcher Wärmeentwicklung, dass der Ueberschuss des Iodmylafers abdestillirt und eine trockne gelbe pulvrige Masse erhalten wird, welche man bei möglichstem Luftabschluss mit Aether erschöpft. Die ätherischen tiefrothen Auszüge versetzt man mit etwa ⅛ absoluten Weingeists und destillirt den Aether ab. Der flüssige Rückstand wird sofort von der ausgeschiedenen dunkelrothen harzigen Masse A abgegossen. Eine beim Erkalten sich daraus noch absetzende gelbliche dickflüssige Masse B wird ebenfalls von der nun farblos gewordenen weingeistigen Flüssigkeit C getrennt.

Man behandelt die Masse A mit Vinäther. Es entsteht eine tiefrothe Lösung, während ein gelbes, an der Luft bald weiss werdendes Pulver ungelöst bleibt. Letzteres wird in salzsäurehaltigem Weingeist aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit viel Wasser versetzt, worauf man Weingeist und überschüssiges Ammoniak durch Erwärmen verflüchtigt. Es scheidet sich ein blendend weisses lockeres Pulver aus. Dieses wird in der Wärme mit schwefelsäurehaltigem Weingeist behandelt, wodurch ungelöst bleibendes *schwefelsaures Stannamyloxyd* und in Lösung gehendes, aber daraus durch Wasser als zähe allmählich erhärtende Masse ausfällbares *schwefelsaures Bistannbiamyloxyd* gebildet wird. — Die ätherische Lösung der Masse A scheidet auf Zusatz von absolutem Weingeist ein ziegelmehlfarbiges Pulver aus, welches zu einer rothen Harzmasse zusammenbackt. Diese löst man in Aether, sättigt mit Iod und schüttelt mit weingeistigem Ammoniak. Das niederfallende Gemenge von Stannamyloxyd und Bistannbiamyloxyd wird in der eben angegebenen Weise in Form schwefelsaurer Salze getrennt. Die über-

stehende Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure und soviel Wasser, dass der Aether abgeschieden wird. Beim Verdunsten der abgehobenen Aetherschicht hinterbleibt bernsteingelbes terpentinartiges *Chlor-Bistannamyl*. — Die von der rothen Harzmasse getrennte ätherweingeistige Lösung entfärbt sich auf Wasserzusatz unter Abscheidung einer gelben schmierigen Masse. Diese löst man in Aether, sättigt mit Iod, fügt etwas Weingeist hinzu und destillirt den Aether ab. Auf Zusatz von weingeistigem Ammoniak fällt weisses *Bistannbiamyloxyd* aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt und mit Aether und der zur Wiederabscheidung des Aethers erforderlichen Wassermenge versetzt. Die abgehobene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Oel, aus dessen Lösung in Weingeist durch tropfenweisen Zusatz von Wasser eine bald erstarrende Masse gefällt wird, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist deutliche Säulen von *Chlor-Bistannbiamyl* liefert. — Die von der gelben schmierigen Masse abgegossene wässrig ätherweingeistige Flüssigkeit wird noch mit einer reichlichen Menge Aether und Wasser versetzt, worauf die abgehobene Aetherschicht beim Verdunsten *Chlor-Stannsesquiamyl* hinterlässt.

Die gelbe dickflüssige Masse B löst man in Aether, filtrirt ein weisses darin unlösliches Pulver ab, sättigt das Filtrat mit Iod, destillirt nach Zusatz von etwas Weingeist den Aether ab und versetzt mit Ammoniak, etwas wässrigem Kali und vielem Wasser. Es scheidet sich ein öliges Gemenge von *Bistannbiamyloxyd* und *Stannsesquiamyloxyd* aus. Man verwandelt in Chlorverbindungen und trennt in der eben beschriebenen Weise.

Die von B abgegossene farblose weingeistige Lösung C enthält keine Iodverbindungen, sondern nur freie Stannamyle. Man sättigt mit Iod, destillirt den grössten Theil des Weingeists ab und fällt mit Ammoniak. Das sich absetzende weisse Pulver wird mit heissem salzsäurehaltigem Weingeist behandelt. Es scheidet sich ein Oel ab, das beim Erkalten erstarrt und aus dessen ätherweingeistiger Lösung beim Verdunsten weisse Nadeln von *Chlor-Bistannbiamyl* krystallisiren. Die von dem Oel getrennte Flüssigkeit wird mit Aether und der zur Wiederabscheidung des letzteren nöthigen Wassermenge versetzt. Beim Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung bleibt ein gelbliches, bei etwa 4° erstarrendes Oel zurück, aus dessen Auflösung in Weingeist durch tropfenweisen Wasserzusatz bald erstarrendes weisses krystallinisches Chlor-Bistannbiamyl gefällt wird, während die wässrig-weingeistige Flüssigkeit im Vacuum ein gelbes, bei 1 bis 2° krystallinisch werdendes Oel hinterlässt. Nachdem man durch nochmaliges Auflösen des letzteren in Weingeist und Versetzen mit etwas Wasser den Rest des noch beigemengten Chlor-Bistannbiamyls entfernt hat, hinterbleibt jetzt beim Verdunsten der Flüssigkeit reines *Chlor-Stannamyl*. — Die von dem durch Ammoniak aus der mit Iod gesättigten Lösung C gefällten weissen Pulver getrennte Flüssigkeit wird mit Aether und Wasser versetzt, beim Destilliren der abgehobenen Aetherschicht bleibt ein fast wasserhelles Oel zurück, welches man zu weiterer Reinigung nochmals in Weingeist löst und daraus durch Schütteln mit Kalilauge, Aether und Wasser wieder in ätherische Lösung überführt. Diese hinterlässt nun beim Verdunsten ein farbloses Oel, welches nach wiederholtem Waschen mit verdünntem Weingeist und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure reines *Bistannquadriäthyl* ist.

Andere Methoden zur schnelleren Trennung der verschiedenen Stannamyle sind die folgenden:

1. Man vermischt den ursprünglichen ätherischen Auszug des pulvrigen Products der Einwirkung von Zinnnatrium auf Iodmylafer mit Weingeist und destillirt den Aether ab. Die beim Erkalten sich ausscheidende Masse wird getrennt, die abgegossene Flüssigkeit mit Iod gesättigt und mit Aether und Wasser in reichlicher Menge versetzt. Beim Verdunsten der abgehobenen Aetherlösung hinterbleibt *Iod-Bistannquadriamyl*. Die ausgeschiedene Masse wird in Aether gelöst, in der Lösung mit Iod gesättigt, der Aether wieder

abdestillirt und der Rückstand in Weingeist aufgenommen. Man schüttelt die weingeistige Lösung mit wässrigem Kali, wodurch ein weisses salbenartiges Gemenge von Stannamyloxyd, Bistannamyloxyd und Bistannbiamyloxyd gefällt wird, während der grösste Theil des *Stannsesquiamyloxyds* in Lösung bleibt und durch Eindunsten derselben gewonnen werden kann. Dem ausgeschiedenen Gemenge entzieht Aether Bistannamyloxyd nebst etwas Stannsesquiamyloxyd, welche durch nochmaliges Abdestilliren des Aethers und Aufnehmen des Rückstandes in Weingeist getrennt werden können, wobei das *Bistannamyloxyd* rein zurückbleibt. Die in Aether unlöslichen Oxyde des Stannamyls und Bistannbiamyls werden in Form schwefelsaurer Salze oder dadurch getrennt, dass man in salzsäurehaltigem Weingeist löst, worauf beim freiwilligen Verdunsten zuerst *Chlor-Bistannbiamyl,* später *Chlor-Stannamyl* krystallisirt.

2. Man lässt die ursprüngliche ätherische Lösung nach Zusatz von etwas Weingeist langsam an der Luft verdunsten. Indem allmählich Sauerstoff aufgenommen wird, scheiden sich *Stannamyloxyd* und *Bistannbiamyloxyd* aus, die nach 1 getrennt werden. Die zurückgebliebene ätherweingeistige Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in Weingeist aufgenommen. Es bleibt *Bistannamyloxyd* ungelöst. Das weingeistige Filtrat wird mit Salzsäure gesättigt und tropfenweis mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich zuerst fast reines *Chlor-Stannsesquiamyl* aus, während *Chlor-Bistannquadriamyl* in Lösung bleibt.

Eigenschaften der Stannamyle. Die freien Stannamyle bilden sämmtlich fettartige schmierige fast geruchlose nicht flüchtige Massen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Vinäther und von um so geringerer Löslichkeit in Weingeist, je grösser ihr Zinngehalt ist. Sie nehmen für sich an der Luft nur langsam Sauerstoff auf, viel rascher in ätherischer Lösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt sie mit Heftigkeit. Sie verbinden sich unter starker Wärmeentwicklung mit Iod, Brom und Chlor.

1. *Verbindungen des Stannamyls,* $C^{10}H^{11},Sn$. — Das *Oxyd,* $C^{10}H^{11}SnO$, ist ein weisses amorphes geruchloses Pulver mit 40,15 bis 42,53 Proc. Zinn (Rechn. = 42,75 Proc. Sn), welches sich etwas in kochendem Weingeist, kaum in Aether löst. — Das *schwefelsaure Salz,* $C^{10}H^{11}SnO,SO^3$, ist ein weisses amorphes Pulver, wenig löslich in Weingeist, nicht in Wasser und Aether. Es hält 21,94 Proc. SO^3 (Rechn. = 22,47 Proc. SO^3). — *Chlorstannamyl,* $C^{10}H^{11}SnCl$, ist über 15° ein durchsichtiges dickes Oel, welches bei 4 bis 5° krystallisch gesteht. Riecht schwach campherartig, brennt mit heller grüngesäumter Flamme und löst sich in Weingeist und Aether.

			Grimm.
10 C	60	36,25	37,79
11 H	11	6,65	6,72
Cl	35,5	21,45	20,26
Sn	59	35,65	34,20
$C^{10}H^{11},SnCl$	165,5	100,00	98,97

2. *Verbindungen des Bistannamyls,* $C^{10}H^{11},Sn^2$. — Das *Oxyd,* $C^{10}H^{11}SnO$, ist eine durchsichtige terpenthinartige Masse mit 58,92 Proc. Zinn (Rechn. = 59,89 Proc. Sn), welche sich leicht in Aether, weniger in Weingeist löst. — Die *Chlorverbindung,* $C^{10}H^{11}Sn^2Cl$, ist dickflüssig, durchsichtig und hält 15,48 Proc. Chlor (Rechn. = 15,81 Proc. Cl).

3. *Verbindungen des Bistannbiamyls,* $2C^{10}H^{11},Sn^2$, *Methylenstannamyls* von Grimm. — Das *Oxyd,* $2C^{10}H^{11},Sn^2O$, ist terpenthinartig und hält 43,96 Proc. Zinn (Rechn. = 44,03 Proc. Sn). — Das *schwefelsaure Salz,* $2C^{10}H^{11},Sn^2O,SO^3$, ist amorph durchsichtig, aus der leicht erfolgenden Lösung in Wein-

geist wird es durch Wasser in weissen Flocken gefällt, welche bei 100° zum Harz zusammenkleben. Es hält 13,14 Proc. SO^3 (Rechn. = 12,99 Proc. SO^3). — Die *Chlorverbindung* krystallisirt in Säulen, welche bei 70° schmelzen und krystallisch erstarren. Löst sich weniger als Chlorstannamyl in Weingeist.

			Grimm. Mittel.
20 C	120	40,60	39,63
22 H	22	7,45	7,70
Cl	35,5	12,02	11,51
2 Sn	118	39,93	39,33
$2C^{10}H^{11},Sn^2Cl$	295	100,00	98,17

4. *Verbindungen des Stannsesquiamyls,* $3C^{10}H^{11},Sn^2$, *Methstannamyls* von Grimm. — Das *Oxyd* wird aus der Chlorverbindung erhalten, deren ätherische Lösung man mit weingeistigem Kali schüttelt. Durch reichlichen Wasserzusatz wird eine Aetherschicht abgeschieden, welche beim Verdunsten das Oxyd als dickes Oel hinterlässt. — Das *schwefelsaure Salz,* $3C^{10}H^{11},Sn^2O,SO^3$, ist amorph, durchsichtig, löslich in Weingeist und Aether und durch Wasser fällbar. Es hält 10,82 Proc. SO^3 (Rechn. = 10,55 Proc. SO^3). — Die *Chlorverbindung* ist ein gelbes in Weingeist, nicht in Wasser lösliches Oel.

Oxyd.			Grimm. Mittel.	Chlorid.			Grimm. Mittel.
30 C	180	53,09	52,36	30 C	180	48,83	47,31
33 H	33	9,74	9,51	33 H	33	9,31	10,36
2 Sn	118	34,80	34,92	2 Sn	118	32,19	32,30
O	8	2,37	3,21	Cl	35,5	9,67	9,24
$3C^{10}H^{11},Sn^2O$	339	100,00	100,00	$3C^{10}H^{11},Sn^2Cl$	366,5	100,00	99,21

5. *Verbindungen des Bistannquadriamyls,* $4C^{10}H^{11},Sn^2$, des *Methstannbiamyls* von Grimm. — Das *Oxyd,* $4C^{10}H^{11},Sn^2O$, ist ein farbloses dünnes Oel von Jasmingeruch, leicht löslich in Weingeist. — Die *Iodverbindung,* $4C^{10}H^{11},Sn^2I$, mit 23,68 Proc. Iod und 22,27 Zinn (Rechn. 24,01 Proc. I, 22,12 Sn) bildet leicht schmelzbare Krystalle. Die *Chlorverbindung,* mit 8,26 Proc. Chlor ist ein farbloses in wässrigem Weingeist lösliches Oel.

	Oxyd.		Grimm. Mittel.
40 C	240	58,54	57,55
44 H	44	10,73	10,33
2 Sn	118	28,78	29,27
O	8	1,95	2,85
$4C^{10}H^{11},Sn^2O$	410	100,00	100,00

* Bleiamyl (V, 620).

$C^{30}H^{33}Pb^2 = 3C^{10}H^{11},Pb^2$.

Klippel. *J. pr. Chem.* 81, 299; *Lieb. Kopp* 1860, 383.

Methplumbamyl. — Wird Iodmylafer mit einer aus 3 Th. Blei und 1 Th. Natrium bestehenden Legirung zusammengebracht, so wird unter lebhafter Einwirkung Bleiamyl gebildet, welches man mit Aether auszieht, durch Vermischen mit etwas Weingeist, Abdestilliren des Aethers und Fällen des Rückstandes mit Wasser als gelbes Oel gewinnt.

Geruchlos, nicht flüchtig, riecht beim Erwärmen heftig reizend, schmeckt anhaltend kratzend. — Verbrennt beim Anzünden mit Rauch von Bleioxyd. Verpufft mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung.

Das *Oxydhydrat*, $3C^{10}H^{11},Pb^2O,HO$, wird aus der Iodverbindung durch Silberoxyd und Wasser als schwach gelbes zähes Oel erhalten, dessen weingeistige Lösung schwach alkalisch reagirt, aus Eisenoxydsalzen, nicht aus Kupfer- und Silberoxydsalzen die Oxyde fällt, sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löst. — Das *schwefelsaure Salz* ist eine unkrystallisirbare zähe Masse.

Iodbleiamyl. — Man sättigt in Aetherweingeist gelöstes Bleiamyl mit Iod, beseitigt den entstehenden schmutzig gelben Niederschlag und engt das Filtrat ein. — Lange weisse seidenglänzende Nadeln, welche auf dem Wasserbade schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. Färbt sich an der Luft gelb. Löst sich nicht in Wasser.

	Neben Vitriolöl.		Klippel.
30 C	180	32,91	32,90
33 H	33	6,03	6,17
I	127	23,22	23,15
2 Pb	207	37,84	37,49
$3C^{10}H^{11},Pb^2I$	547	100,00	99,71

Chlorbleiamyl. — Durch Neutralisiren des Oxydhydrats mit Salzsäure werden der Iodverbindung ähnliche Nadeln erhalten.

	Neben Vitriolöl.		Klippel.
$C^{30}H^{33}$	213	46,76	
2 Pb	207	45,44	45,50
Cl	35,5	7,80	7,76
$3C^{10}H^{11},Pb^2Cl$	455,5	100,00	

Weingeistiges Iodbleiamyl löst *Einfach-Iodquecksilber*, welche Lösung beim Verdunsten goldgelbe glänzende Blätter, $3C^{10}H^{11},Pb^2I + 2HgI$, mit 37,00 Proc. Iod absetzt (Rechn. = 37,06 Proc. I). Sie lösen sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und Aether.

* Quecksilberamyl (V, 620).

$C^{20}H^{22}Hg^2 = 2C^{10}H^{11},Hg^2$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 130, 104; *Chem. Soc.* (2) 1, 415; *Lieb. Kopp* 1863, 470.

Bildet sich beim Einwirken von Natriumamalgam ($^1/_5$ Proc. Natrium haltend) auf eine Mischung von 5 Th. Iodmylafer mit 1 Th. Essigvinester, wobei äusseres Abkühlen nöthig wird. Man verjagt den bei der Reaction seiner ganzen Menge nach unverändert gebliebenen Essigvinester, leitet einen Dampfstrom durch die Retorte, bis die Hälfte der schweren Flüssigkeit übergegangen ist, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von schwachem Amylgeruch und lang dauerndem Geschmack. Spec. Gew. 1,6663 bei 0°. Mit Wasserdampf unzersetzt destillirbar, scheidet beim Erhitzen für sich auf über 140° oder beim Destilliren im Vacuum viel Quecksilber aus.

	Neben Vitriolöl.	Frankland u. Duppa.	
20 C	120	35,09	35,07
22 H	22	6,43	6,35
2 Hg	200	58,48	58,52
$2C^{10}H^{11},Hg^2$	342	100,00	99,94

Verwandelt sich beim Erhitzen mit *Zink* in Zinkamyl. — Löst sich nicht in *Wasser* und oxydirt sich nicht an der *Luft*.

Iodquecksilberamyl. — Quecksilberamyl zischt in Berührung mit festem Iod; ätherisches Quecksilberamyl gesteht beim Behandeln mit Iodtinctur und festem Iod zu Krystallen von Iodquecksilberamyl, während sich gleichzeitig Iodamyl bildet. $C^{20}H^{22}Hg^2 + 2I = C^{10}H^{11}Hg^2I + C^{10}H^{11}I$. Man wäscht mit schwachem Weingeist, presst und lässt aus heissem Weingeist krystallisiren. — Kleine perlglänzende Schuppen. Setzt man zur heiss gesättigten weingeistigen Lösung einige Tropfen weingeistigen Kalis, so erscheinen langsam grosse perlglänzende Tafeln derselben Zusammensetzung. Sublimirt im Luftstrom unverändert, schmilzt bei 122° und erstarrt beim Erkalten zur weissen stearinartigen Masse. Färbt sich bei 140° durch Bildung von Halb-Iodquecksilber gelb. Löst sich wenig in kochendem Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether.

		Frankland u. Duppa.	
10 C	60	15,08	14,87
11 H	11	2,76	2,95
2 Hg	200	50,25	50,38
I	127	31,91	31,89
$C^{10}H^{11}Hg^2I$	398	100,00	100,09

Quecksilberamyl wirkt sehr heftig auf *Brom*.

Chlorquecksilberamyl. $C^{10}H^{11}Hg^2Cl$. — Bildet beim Eintropfen von Quecksilberamyl in Chlorgas dicke weisse Dämpfe und wird durch Behandeln von Quecksilberamyl mit überschüssigem weingeistigen Sublimat erhalten. $C^{20}H^{22}Hg^2 + 2HgCl = 2C^{10}H^{11}Hg^2Cl$. Vom hartnäckig anhängenden Chlorquecksilber durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser zu reinigen. — Der Iodverbindung ähnliche schöne Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und bei 86° zum durchsichtigen Oel schmelzen. Hält 11,32 Proc. Chlor (Rechn. = 11,58 Proc. Cl).

Anhang zu den Verbindungen der Amylreihe.

* Amyloglycolsäure (V, 620).

$C^{14}H^{14}O^6 = C^{14}H^{14}O^2,O^4$.

Heintz (1859). *Pogg.* 109, 338; *J. pr. Chem.* 78, 174; *Chem. Centr.* 1859, 859; *Lieb. Kopp* 1859, 361.

O. Siemens. *Dissertat. über Amoxacetsäure*, Gött. 1861; *Krit. Zeitschr.* 1862, 144; *Chem. Centr.* 1862, 17; *Lieb. Kopp* 1861, 449.

Amoxacetsäure.

Bildung. Durch Einwirken von Amyloxydnatron auf Monochloressigsäure. $C^4ClH^3O^4 + 2C^{10}H^{11}NaO^2 = C^{14}H^{13}NaO^6 + C^{10}H^{12}O^2 + NaCl$. Heintz.

Darstellung. Man erhitzt 25 Th. Monochloressigsäure mit der Lösung von 14 Th. Natrium in 150 Th. Fuselöl längere Zeit auf 130°, beseitigt das ausgeschiedene Kochsalz durch Filtriren, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Wasser und verdunstet die erhaltenen, vom aufschwimmenden Oel gesonderten Lösunger zur Trockne. Der Rückstand, durch wiederholtes Lösen in Weingeist gereinigt, in wässriger Lösung mit 10 Th. Zinkvitriol vermischt und verdunstet, giebt an Weingeist amyloglycolsaures Zinkoxyd ab, welches man durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser reinigt und mit Hydrothion unter Weingeist zerlegt. Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Weingeists scheidet aus dem Filtrat die Amylglycolsäure als Oel, welches durch Lösen in Aether, Behandeln mit Thierkohle gereinigt und destillirt wird, wobei die Säure bei 235 bis 240° übergeht. Heintz. — Siemens entfernt aus dem durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Fuselölnatrium erhaltenen Product das überschüssige Fuselöl durch Lösen in Wasser, Abheben des Fuselöls und Eindampfen, zerlegt das wässrige amyloglycolsaure Natron durch Salzsäure, wobei sich die Säure meist als Oel erhebt und vollständig durch Ausschütteln mit Aether der Salzlösung entzogen werden kann, und unterwirft sie der gebrochenen Destillation, wo der zwischen 236 und 238° übergehende Antheil ziemlich genau die Zusammensetzung der Amyloglycolsäure zeigt, aber durch den Geruch und die Trübung beim Lösen in Soda Gehalt an Estern zeigt, welche beim Destilliren entstanden zu sein scheinen. Durch nochmalige Ueberführung in Natronsalz, Umkrystallisiren desselben, Zerlegen mit Salzsäure und Destilliren des ausgeschiedenen Oels wird die Säure möglichst rein erhalten.

Eigenschaften. Farbloses lichtbrechendes Oel, von 1,003 spec. Gew. und Buttersäuregeruch. Kocht bei 235° (240° Heintz) unter einiger Zersetzung, daher das Destillat esterartig riecht und sich nicht klar in wässriger Soda löst. Siemens.

			Siemens. Mittel.
14 C	84	57,53	57,49
14 H	14	9,59	9,71
6 O	48	32,88	32,80
$C^{14}H^{14}O^6$	146	100,00	100,00

Als Glycolsäure zu betrachten, deren alkoholischer Wasserstoff durch Amyl ersetzt ist, was die Formel $C^2H^2(C^{10}H^{11})O^2,C^2O^2,HO^2$ ausdrücken würde.

Das bei Destillation von Amyloglycolsäure entstehende Oel scheint Amyloglycolmylester zu sein oder doch zu halten, da es mit Kalilauge Fuselgeruch entwickelt. Vielleicht nach der Gleichung: $2C^{14}H^{14}O^6 = C^4H^4O^6$ (Glycolsäure) $+ C^{14}H^{13}O^5, C^{10}H^{11}O$. Siemens. — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 140° nicht zersetzt, Heintz (*Ann. Pharm.* 130, 268), und bildet beim Erhitzen mit Benzoesäure keine gepaarte Verbindung. Heintz (*Pogg.* 114, 442).

Löst sich wenig in *Wasser*.

Amyloglycolsaures Kali. — Wird aus absolutem Weingeist in schiefen rhombischen Säulen, in der Kälte auch in Tafeln erhalten. Verliert bei 120° 8,55 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 8,9 Proc. HO) und schmilzt gegen 200° ohne Zersetzung. — Zerfliesslich, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallisch gefällt. Siemens.

	Getrocknet.		Siemens. Mittel.
14 C	84	45,58	45,42
13 H	13	7,02	7,00
5 O	40	21,78	21,79
KO	47,2	25,62	25,79
$C^{14}H^{13}KO^6$	184,2	100,00	100,00

Natronsalz. — Krystallisirt aus Weingeist in farblosen rechtwinkligen dünnen Tafeln, welche an der Luft verwittern, bei 100° 17,20 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 17,64 Proc. HO) abgeben und bei 190° schmelzen. — Löst sich leicht in Wasser. Wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt. Siemens.

	Getrocknet.		Siemens.
14 C	84	50,23	50,39
13 H	13	7,74	7,74
5 O	40	23,58	23,42
NaO	31	18,45	18,45
$C^{14}H^{13}NaO^6$	168	100,00	100,00

Barytsalz. — Bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als weisse klebrige Masse zurück. Heintz.

	Bei 115°.		Heintz. Mittel.
14 C	84	39,34	39,00
13 H	13	6,09	6,07
5 O	40	18,74	19,15
BaO	76,5	35,83	35,78
$C^{14}H^{13}BaO^6$	213,5	100,00	100,00

Das Kalisalz fällt *salzsauren Kalk* weiss und pulvrig, *schwefelsaure Magnesia* flockig, *Eisen-* und *Manganvitriol* weiss. Heintz.

Kupferoxydsalz. — Aus wässrigem amoxacetsauren Natron scheidet Kupfervitriol kleine Krystalle, durch Umkrystallisiren zu

reinigen. — Blaugrüne grade Säulen, welche bei etwa 110° schmelzen. Löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether. SIEMENS.

	Krystalle bei 80°.		SIEMENS.
14 C	84	47,53	47,48
13 H	13	7,35	7,42
5 O	40	22,48	22,43
CuO	40	22,64	22,67
$C^{14}H^{13}CuO^6$	177	100,00	100,00

Quecksilberoxydulsalz. — Körniger weisser Niederschlag, welcher bei 170° unter Zersetzung schmilzt. Löst sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether. SIEMENS.

	Lufttrocken.		SIEMENS.
$C^{14}H^{13}O^5$	137	39,74	
Hg^2O	208	60,26	59,56
$C^{14}H^{13}O^5,Hg^2O$	345	100,00	

Das Kalisalz fällt *Chlorquecksilber* weiss. HEINTZ.

Silbersalz. — Aus wässrigem amoxacetsauren Kali fällt Silbersalpeter weissen käsigen Niederschlag, welcher sich bald röthlich färbt und aus kochendem Wasser in Nadeln anschiesst. — Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Löst sich schwierig in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether. SIEMENS.

	Lufttrocken.		SIEMENS.
14 C	84	33,20	33,08
13 H	13	5,14	5,45
6 O	48	18,96	18,67
Ag	108	42,70	42,80
$C^{14}H^{13}AgO^6$	253	100,00	100,00

Die Säure mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Amyloglycolvinester (V, 620).

$C^{18}H^{18}O^6 = C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$.

SIEMENS. *Pogg.* 114, 446.

Amoxacetsäureäthyläther.

Man erhitzt amyloglycolsaures Natron mit Iodvinafer und Weingeist mehrere Tage im Wasserbade, reinigt das Product durch gebrochene Destillation, behandelt es mit kohlensaurem Natron und zur Entfernung von freiem Iod mit Quecksilber.

Oel, welches gegen 212° siedet und sich mit Kalilauge in Weingeist und Amyloglycolsäure zerlegt.

			SIEMENS.
18 C	108	62,05	61,37
18 H	18	10,32	10,12
6 O	48	27,63	28,51
$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$	174	100,00	100,00

Isomer mit Aethyloglycolmylester (*Suppl.* 1108).

* Aethylamyl (V, 620).

$C^{14}H^{16} = C^4H^5,C^{10}H^{11}$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 288; *Ann. Pharm.* 96, 320; *Lieb. Kopp* 1855, 572.

Schorlemmer. *Chem. Soc.* (2) 1, 425; *Ann. Pharm.* 129, 243; *Lieb. Kopp* 1863, 468. — *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 164 und 464; *Ann. Pharm.* 136, 357; *Lieb. Kopp* 1865, 511.

1. Bildet sich beim Einwirken von Natrium auf ein Gemenge von Iodvinafer und Iodmylafer. Man wendet, um eine zu stürmische Einwirkung zu vermeiden, zur Zeit etwa 40 Gr. Iodvinafer, 50 Gr. Iodmylafer und 12 Gr. Natrium an, destillirt nach beendigter Reaction, erhitzt den unter 120° übergehenden Antheil mit Natrium auf 120°, wodurch Reste von Iodverbindungen entfernt werden, und trennt durch gebrochene Destillation. Wurtz. Schorlemmer reinigt von beigemengtem Aethyläther und Aethylamyläther durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure. — 2. Mit dem so erhaltenen Kohlenwasserstoff einerlei ist das durch Electrolyse von essigsaurem mit önanthylsaurem Kali zu erhaltende *Methylhexyl*. Schorlemmer. — 3. Sehr wenig Verschiedenheiten, so dass die Einerleiheit zweifelhaft bleibt, zeigt ein im Petroleum enthaltener Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, aber bestimmt verschieden ist der gleichfalls isomere Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure. Schorlemmer.

Nach diesen Erfahrungen ist Aethylamyl zu den Verbindungen mit 14 At. Kohle zu stellen. Dennoch sollen Aethylamyl, Butylamyl und Amyl, soweit ihre Beziehungen zu den Amylverbindungen von Wichtigkeit, hier abgehandelt werden, da sie sonst im Handbuche fehlen würden.

Eigenschaften. Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, Schorlemmer; schwach rechtsdrehend. Wurtz. Dampfdichte = 3,522 (Rechn. = 3,455). Wurtz.

Dargestellt aus	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Iodmylafer	87°5 bis 88°	0,7069 bei 0°	Wurtz.
Iodmylafer	90 bis 91°	0,6819 bei 17°5	Schorlemmer.
		0,6795 bei 20°	Schorlemmer.
Oenanthyls.	89 bis 91°	0,6789 bei 19°	Schorlemmer.

			Wurtz. Mittel.
14 C	84	84,00	84,02
16 H	16	16,00	16,14
$C^{14}H^{16}$	100	100,00	100,16

Wird durch *Fünffachchlorphosphor* erst über 100° angegriffen. Wurtz. Wird durch *Chlor* (bei Gegenwart von Iod) in Chlorheptyl, $C^{14}H^{15}Cl$, verwandelt. Schorlemmer.

* Isopropylamyl (V, 620).

$C^{16}H^{18} = C^6H^7,C^{10}H^{11}$.

Schorlemmer. *Ann. Pharm.* 144, 188.

Bei der heftig verlaufenden Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether versetztes Gemisch von Iodmylafer mit Iodisopropylafer werden Propylen, Propylwasserstoff, Biisopropyl (s. bei $C^{12}H^{14}$), Biamyl und Isopropylamyl erzeugt. Man erhält das Letztere für sich, indem man die gebildete Flüssigkeit mit Natrium erhitzt, so lange sie noch angegriffen wird, destillirt, und den zwischen 100 und 120° übergehenden Antheil mit Vitriolöl, Salpetersäure, endlich noch mit Natrium behandelt.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, 0,698 spec. Gew. bei 16°5, 0,6712 bei 49°. Siedet bei 109 bis 110°.

			Schorlemmer.
16 C	96	84,21	84,0
18 H	18	15,79	16,1
$C^{16}H^{18}$	114	100,00	100,1

Nach Schorlemmer einerlei mit Butyl (*Suppl.* 813).

Wird durch ein Gemisch von conc. wässrigem *2-fach-chromsauren Kali* und *Schwefelsäure* sehr langsam zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. — *Chlor* erzeugt schon in der Kälte die Verbindung $C^{16}H^{17}Cl$ als farblose, schwach nach Orangen riechende Flüssigkeit von 165° Siedpunkt, 0,8834 spec. Gew. bei 10°5, 0,8617 bei 36°; auch bei Gegenwart von *Iod* werden flüssige Chlorverbindungen durch Chlor gebildet.

*Butylamyl (V, 620).

$C^{18}H^{20} = C^8H^9,C^{10}H^{11}$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 290; *Ann. Pharm.* 96, 371; *Lieb. Kopp* 1855, 572.

Man kocht 160 Gr. eines Gemenges von Iodbutylafer mit Iodmylafer mehrere Tage mit 20 Gr. Natrium und sondert die erzeugten Producte: Butyl, Butylamyl und Amyl durch oft wiederholte gebrochene Destillation.

Flüssigkeit von 0,7247 spec. Gew. bei 0°, 130 bis 132° Siedpunkt, 4,465 Dampfdichte (Rechn. = 4,423). Rechtsdrehend.

			Wurtz.
18 C	108	84,37	84,38
20 H	20	15,63	15,77
$C^8H^9,C^{10}H^{11}$	128	100,00	100,15

Ein aus Mylalkohol mit Chlorzink neben anderen Producten erhaltener Kohlenwasserstoff, Wurtz' Nonylwasserstoff könnte nach Wurtz späterer Meinung (*Par. Soc. Bull.* 5, 315) Butylamyl sein. S. *Suppl.* 1044.

* Amyl (V, 620).

$C^{20}H^{22} = C^{10}H^{11},C^{10}H^{11}$.

Frankland. *Ann. Pharm.* 74, 41; *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 372; *Lieb. Kopp* 1850, 479.

Brazier u. Gossleth. *Ann. Pharm.* 75, 249; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 210; *Lieb. Kopp* 1850, 399.
Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 281; *Ann. Pharm.* 96, 367; *Lieb. Kopp* 1855, 572. — *Par. Soc. Bull.* 5, 314.
Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 62; *Lieb. Kopp* 1863, 529.
Schorlemmer. *Chem. Soc.* (2) 1, 425; *Ann. Pharm.* 129, 243; *Lieb. Kopp* 1863, 468.

Biamylwasserstoff, Wurtz.

Vorkommen. Im Destillat der Bogheadkohle. Williams (*Ann. Pharm.* 102, 126). Im amerikanischen Petroleum, falls wie nach Schorlemmer anzunehmen, Pelouze u. Cahours' *Kutylwasserstoff* einerlei mit Amyl.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Zinkamalgam auf Iodmylafer, Frankland (S. V, 541); beim Erhitzen von Natrium mit Iodmylafer. Wurtz. Darstell. wie beim Butyl (*Suppl.* 813). — 2. Bei der Electrolyse von conc. wässrigem capronsauren Kali. Das sich abscheidende Oel ist durch Behandeln mit weingeistigem Kali zu reinigen. Brazier u. Gossleth. — 3. Neben anderen Producten beim Einwirken von Chlorzink auf Mylalkohol (S. *Suppl.* 1043), findet sich neben Biamylen in den über 150° übergehenden Antheilen. Man bindet Biamylen bei 0° an Brom, wäscht mit Kalilauge und destillirt im Vacuum das Amyl ab, welches man noch mit Natrium behandelt. Wurtz.

Eigenschaften. Farblose leichtbewegliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, brennendem Geschmack. Frankland. Rechtsdrehend, je nach Beschaffenheit des zur Darstellung von Iodmylafer angewandten Mylalkohols verschieden stark ($[\alpha]$ j = 2,79 bis 9,11); auch das aus (Cyanamyl-) Capronsäure dargestellte Amyl ist rechtsdrehend. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 358). — Dampfdichte = 4,90 Frankland, 4,96 Wurtz (Rechn. = 4,91).

Amyl aus	Spec. Gew.	Siedpunkt.	Beobachter.
Iodmylafer	0,7704 bei 11°	155° bei 0,728	Frankland.
Iodmylafer	0,7413 bei 0°	158°	Wurtz.
	0,7283 bei 20°		
Capronsäure		155°	Braz. u. Gossleth.
Mylalkohol	0,753 bei 0°	155 bis 157°	Wurtz.
Bogheadkohle	0,7365 bei 18°	159°	Williams.
Petroleum	0,757 bei 15°	160°	Pelouze u. Cahours.

			Frankland.	Brazier u. Gossleth.	Wurtz.	Pelouze u. Cahours.
20 C	120	84,51	84,4	84,26	84,20	84,49
22 H	22	15,49	15,3	15,70	15,65	15,62
$C^{20}H^{22}$	142	100,00	99,7	99,96	99,85	100,11

Zersetzungen. 1. Mit weisser russender *Flamme* brennbar. Frankland. — 2. *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew. löst Amyl bei mehrtägigem Kochen ohne Baldriansäure zu erzeugen; die mit kohlensaurem Kali neutralisirte Flüssigkeit lässt beim Eindampfen eine gelbe neutrale Substanz und etwas gelbes zerfliessliches Kalisalz.

Wurtz. Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 144, 191) erhielt wenig einer krystallisirbaren Säure. — 3. Löst sich nicht in gemeinem oder *rauchendem Vitriolöl*, aber verkohlt bei längerem Stehen mit letzterem; auch schwärzt sich erkältetes Amyl, in welches man den Dampf wasserfreier Schwefelsäure leitet, ohne eine gepaarte Säure zu bilden. — 4. Wird durch *Hydriod* oder *Salzsäure* auch bei 300° nicht angegriffen. Wurtz.

5. Wird durch *Chlor* in die Verbindung $C^{20}H^{21}Cl$, das *Chlorbiamyl* von Wurtz, den *Chlorrutylafer* von Pelouze u. Cahours verwandelt, welche beiden Verbindungen nach Schorlemmer einerlei sind.

6. *Fünffach-Chlorphosphor* löst sich erst beim Erwärmen in Amyl und krystallisirt beim Erkalten unverändert; kocht man anhaltend, so wird Salzsäure frei, es werden, je nachdem man 2 oder 4 At. Fünffachchlorphosphor anwandte, verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte gebildet. Wurtz.

a. Durch anhaltendes Kochen von 7 Gr. Amyl mit 21 Gr. Chlorphosphor, Waschen, Trocknen und Destilliren wird *Bichlorbiamyl* erhalten, welches a zwischen 210 und 215°, b von 215 bis 220° übergeht.

			Wurtz. a.	b.
20 C	120	56,92	58,26	57,04
20 H	20	9,48	10,61	9,80
2 Cl	71	33,60		
$C^{20}H^{20}Cl^2$	211	100,00		

b. Aus 5 Gr. Amyl und 30 Gr. Chlorphosphor. Das über 270° übergehende Product ist farblos, neutral, schwerer als Wasser, es zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen mit weingeistigem Kali unter Bildung von Chlorkalium.

	Quadrichlorbiamyl.		Wurtz.
20 C	120	42,85	41,80
18 H	18	6,42	6,86
4 Cl	142	50,73	
$C^{20}H^{18}Cl^4$	280	100,00	

7. Entwickelt mit *Fünffachchlorantimon* Salzsäure und bildet chlorhaltiges Product. — *Chlorquecksilber* wird bei etwa 250° ohne Bildung von Chlormylafer reducirt. Wurtz.

Löst sich nicht in *Wasser*, mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Biamylen (V, 620).

$C^{20}H^{20}$.

Cahours. *Ann. Chim. Phys.* 70, 81; *J. pr. Chem.* 17, 213; *Ann. Pharm.* 30, 288.

Balard. *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 320.

Bauer. *Wien. Acad. Ber.* 44 (2), 87; *Krit. Zeitschr.* 4, 645; *Répert. Chim. pure* 4, 110; *Lieb. Kopp* 1861, 659. — *Wien. Acad. Ber.* 45 (2), 276;

Chem. Centr. 1863, 241; *Lieb. Kopp* 1862, 450. — *Wien. Acad. Ber.* 51 (2), 526; *Ann. Pharm.* 135, 344; *Par. Soc. Bull.* (-) 4, 265; *Lieb. Kopp* 1865, 511.

Amylen von Cahours, *Paramylen* von Balard.

Bildung. Aus Mylalkohol durch wiederholtes Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure, Cahours, mit Chlorzink, Fluorboron, Fluorsilicium oder Vitriolöl (V, 548). Balard. — Beim Vermischen von Amylenhydrat mit Vitriolöl. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3,148). — Beim Erhitzen von Amylen mit festem Chlorzink auf 100°, beim Hinstellen oder Erhitzen von Amylen mit Vitriolöl. Bauer. Berthelot (*Par. Soc. Bull.* 5, 461). Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 8, 362). Auch mit 1/2 Maass Wasser verdünntes Vitriolöl bildet viel Biamylen. Erlenmeyer.

Ein beim Erhitzen von Iodallylafer (*Suppl.* 543) mit Zinkäthyl neben vielen anderen Producten entstehender Kohlenwasserstoff von 4,80 Dampfdichte, gegen 160° Siedpunkt zeigt die Zusammensetzung des Biamylens (85,9 Proc. C, 14,7 H) und ist wie dieses mit Brom verbindbar. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 51).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von Gewürzgeruch, Cahours, schwachem Camphergeruch, Balard, von Obstgeruch. Bauer. Spec. Gew. bei 0° = 0,7777. Bauer. Siedpunkt: 160° Cahours, Balard, 165° Bauer, 155°. Erlenmeyer. Dampfdichte = 5,061 (Rechn. = 4,904). Cahours.

			Cahours.	Balard.
20 C	120	85,71	85,95	84,15
20 H	20	14,29	14,12	13,90
$C^{20}H^{20}$	140	100,00	100,07	98,05

Brennt mit weisser Flamme. Bauer. — Wird durch *Salpetersäure* heftig angegriffen. Bauer. — Mischt sich mit *Vitriolöl* unter Wärmeentwicklung und wird weiter condensirt. Berthelot.

Wird durch *Brom* in Zweifach-Brombiamylen verwandelt. Cahours (*Compt. rend.* 31, 291). Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt Brom viel Wärme und Hydrobrom, färbt die Flüssigkeit violett und verkohlt sie, aber bei — 17° nimmt ätherisches Biamylen ohne Hydrobromentwicklung 2 At. Brom auf. Bauer. — Auch *Chlor* wirkt bei Mittelwärme sehr heftig ein, leitet man anfangs bei — 17°, dann bei allmählich bis zu 140° steigender Temperatur Chlor ein, so wird Zweifach-Chlor-Monochlorbiamylen gebildet. Bauer. — Biamylen vereinigt sich mit *Salzsäure* zu einer wenig stabilen Verbindung. Berthelot.

Löst sich fast nach allen Verhältnissen in *Weingeist* und *Aether*. Bauer.

* *Zweifach-Brombiamylen* (V, 620). $C^{20}H^{20},Br^2$. — Man erkältet eine Mischung von Biamylen mit 2 Maass Aether mit Eis und Kochsalz, setzt die richtige Menge Brom zu, wäscht nach einigem Stehen mit eiskalter Kalilauge und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und lässt den Aether verdunsten. — Fast farblose Flüssigkeit von

scharfem und Obstgeruch, leicht löslich in Aether und Weingeist. — Zersetzt sich in der Wärme. Wird durch weingeistiges Natron heftig angegriffen und in *Rutylen*, $C^{20}H^{18}$, verwandelt. — Essigsaures Silberoxyd wirkt sehr heftig ein, mit erkältetem aetherischen Zweifach-Brombiamylen bildet es Bromsilber und essigsaure Verbindungen, bei deren Zersetzung durch festes Kalihydrat *Biamylenoxyd* oder *Caprinenoxyd*, $C^{20}H^{20}O^2$, entsteht. Bauer (*Wien. Acad. Ber.* 44 (2) 87; 45 (2), 276; 51 (2), 526).

* *Zweifach-Chlor-Monochlorbiamylen* (V, 620). $C^{20}Cl^3H^{19} = C^{20}ClH^{19},Cl^2$. Man leitet Chlor in Biamylen, welches anfangs auf -17^0 erkältet wird und welches man allmählich warm werden lässt, endlich in Chlorstrome auf 140^0 erhitzt. Die anfangs sehr dunkle Flüssigkeit entfärbt sich hierbei wieder und lässt nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und Trocknen das Product zwischen 240 und 250^0 übergehen. Spec. Gew. bei $0^0 = 1{,}1638$. Bildet beim Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr Chlorkalium und die Verbindung $C^{20}H^{17}Cl$, wohl *Monochlorrutylen*, auch dieser wird durch fortdauernde Einwirkung des Kalis noch Chlor entzogen. Bauer (*Krit. Zeitschr.* 10, 393).

* *Triamylen* (V, 620). $C^{30}H^{30}$. — Bildet sich neben vielen anderen Producten beim Erhitzen von Mylalkohol mit Chlorzink. S. *Suppl.* 1043 und 1035. Hat man die unter 160^0 übergehenden Producte abdestillirt und löst den Rückstand in warmem Wasser, so erhebt sich ein Oel, welches zwischen 240 und 250^0 Triamylen, bei 390 bis 400^0 Tetramylen übergehen lässt. Beide Producte werden durch Rectificiren über Natrium gereinigt. — Farbloses Oel von Terpenthingeruch, 0,8139 spec. Gew., 245 bis 248^0 Siedpunkt. Dampfdichte = 7,6 (Rechn. = 7,4). Brennt mit weisser russender Flamme. Verhält sich wie Biamylen gegen Brom, die entstehende Bromverbindung $C^{30}H^{30}Br^2$, wirkt selbst bei -15^0 heftig auf essigsaures Silberoxyd, wobei essigsaures Triamylenoxyd, $C^{30}H^{30}, 2C^4H^3O^2,O^4$, erhalten wird, welches sich mit Kalihydrat in essigsaures Salz, Wasser und *Benylen*, $C^{30}H^{28}$, zerlegt. — Löst sich nicht in Wasser, nicht nach allen Verhältnissen in Weingeist, leichter in Aether. Bauer (*Wien. Acad. Ber.* 44 (2), 87; *Krit. Zeitschr.* 4, 645; *Lieb. Kopp* 1861, 659. — *Ann. Pharm.* 137, 249).

			Bauer.
30 C	180	85,71	84,85
30 H	30	14,29	14,40
$C^{30}H^{30}$	210	100,00	99,25

* *Tetramylen* (V, 620). $C^{40}H^{40}$. — Bereits von Balard (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 320) als *Metamylen* unterschieden. — Wird neben Triamylen gebildet und durch Rectificiren im Vacuum gereinigt. — Dickes schwach braunes Oel von 0,871 spec. Gew. bei 0^0, 390 bis 400^0 Siedpunkt. Löst sich schwierig in Weingeist, leichter in Aether. Bauer.

* Aethylbivaleriansäure (V, 620).

$C^{24}H^{22}O^6 = C^{10}H^8(C^4H^5,C^{10}H^9O^2)O^4$.

E. Greiner. *Jenaer Zeitschr.* 3, 41; *N. Br. Arch.* 130, 66; *Krit. Zeitschr.* 9, 461.

Wird neben vielen anderen Producten in kleiner Menge beim Einwirken von Natrium auf Baldrianvinester gebildet. S. *Suppl.* 1098.

Schwach gelbe amorphe Masse, bei gewöhnlicher Temperatur firnissdick, in der Wärme dickölig. Riecht widrig nach Baldrian. Reagirt sauer.

			Greiner.
24 C	144	67,29	66,8
22 H	22	10,28	10,2
6 O	48	22,43	23,0
$C^{24}H^{22}O^6$	214	100,00	100,0

Löst sich nicht in *Wasser*. Bildet durch Vereinigung mit Basen oder durch Zerlegung von kohlensauren Salzen äthylbivaleriansaure Salze. — Das *Natronsalz* ist ein gelbes, in Wasser und Weingeist lösliches Harz, welches aus Baryt-, Kalksalzen, aus essigsaurem Zinkoxyd und Bleioxyd weiche Harze fällt. Das *Kupferoxyd* bildet grüne Flocken, welche beim Stehen körnig-krystallisch werden. — Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Bivalerylenbivaleriansäure (V, 620).

$C^{40}H^{34}O^6 = C^{10}H^7(2C^{10}H^9,C^{10}H^9O^2),O^4$.

E. Greiner. *Jenaer Zeitschr.* 3, 41; *N. Br. Arch.* 130, 66; *Krit. Zeitschr.* 9, 461.

Man trägt Natrium in mit seinem Maass Aether vermischten Baldrianvinester, bis 16 Proc. vom Ester an Natrium verbraucht sind, destillirt den Aether ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und trennt das aufsteigende Oel durch Abheben und Ausschütteln mit Aether. Das rückbleibende wässrige Natronsalz mit überschüssiger Essigsäure vermischt, scheidet Krystalle von Bivalerylenbivaleriansäure mit öliger Aethylbivaleriansäure ab, welche man mit Aether auszieht. Die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle sind durch Umkrystallisiren und Waschen mit Weingeist von der auch in kaltem Weingeist leicht löslichen Aethylbivaleriansäure zu befreien.
Bildung: $4(C^4H^5O,C^{10}H^9O^3) + 6Na = C^{40}H^{33}NaO^6 + 3(C^4H^5NaO^2) + C^4H^6O^2 + 2NaO + 2H$. S. auch die Zersetzung des Essigvinesters durch Natrium bei Aethylbiacetsäure (*Suppl.* 521).

Eigenschaften. Farblose durchsichtige rhombische Tafeln, dem Schwerspath gleichend. Schmilzt zwischen 125°5 und 128°5 und destillirt unverändert bei 295°. Nach dem Schmelzen oder Destilliren bleibt die Säure amorph durchsichtig und wird erst durch Lösen in warmem Weingeist und Verdunsten wieder krystallisch erhalten. Rea-

girt in Lösung schwach sauer, diese Reaction verschwindet, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, und erscheint bei Zusatz desselben wieder. — Färbt sich bei längerem Aufbewahren, besonders in der Wärme gelb und scheidet Oeltropfen aus. GEUTHER.

	Neben Vitriolöl.		GREINER. Mittel.
40 C	240	74,53	74,30
34 H	34	10,56	10,85
6 O	48	14,91	14,85
$C^{40}H^{34}O^{6}$	322	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*. Ihre *Salze* sind durch Kohlensäure leicht und vollkommen zerlegbar. Das *Natronsalz* trocknet neben Vitriolöl zur alkalisch reagirenden, leicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether löslichen Masse ein. Das *Barytsalz* ist eine durchsichtige amorphe Masse, das *Zinkoxyd-*, *Bleioxyd-* und *Silberoxydsalz* sind flockige Niederschläge. Das *Kupferoxydsalz* bildet blass grüne Flocken, welche beim Trocknen zum dunklen Harz werden.

Die Säure löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem *Weingeist* und leicht in *Aether*.

* *Bivalerylenbivalerianvinester* (V, 620). — Aus dem Natronsalz und Iodvinafer durch Erhitzen auf 180°, Ausscheiden mit Wasser, Entwässern und Rectificiren. — Oel von Obstgeruch, welches bei 250 bis 280° siedet. GREINER (*Krit. Zeitschr.* 9, 464).

			GREINER.
44 C	264	75,43	74,1
38 H	38	10,86	10,9
6 O	48	13,71	15,0
$C^{4}H^{5}O,C^{40}H^{33}O^{5}$	350	100,00	100,0

Stammkern $C^{10}H^{12}$; *Sauerstoffkern* $C^{10}H^{8}O^{4}$.

* Citramalsäure (V, 620).

$C^{10}H^{8}O^{10} = C^{10}H^{8}O^{4},O^{6}$.

CARIUS. *Ann. Pharm.* 129, 159; *Chem. Centr.* 1864, 666; *Par. Soc. Bu* (2) 1, 376; *Lieb. Kopp* 1864, 397.

Bildung. Aus Chlorcitramalsäure durch Wasserstoff. $C^{10}H^{7}ClO^{10} + 2H = C^{10}H^{8}O^{10} + HCl$.

Darstellung. Man erwärmt wässrige 10-procentige Chlorcitramalsäure mit Zink bis zum fast vollständigen Aufhören der Gasentwicklung und vollendet die Umwandlung nöthigenfalls durch Nachgiessen von Salzsäure und Zink. Aus der mit Ammoniak genau neutralisirten und verdünnten Lösung fällt man die Citramalsäure mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag zinkfrei und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist durch wiederholtes Abdampfen und Verdünnen von Salzsäure zu befreien, worauf man noch mit Thierkohle entfärbt.

Amorphe durchsichtige sehr saure Masse, in 10-procentiger Lösung optisch inactiv. Stark sauer.

Schmilzt über 100°, schäumt bei 130° auf, färbt sich und liefert stark saures Destillat, welches Citrakonsäure hält, bei 160° verkohlt der Rückstand.

Die Säure zerfliesst an feuchter Luft. — Sie bildet besondere *halbsaure* Salze, von denen die in Wasser unlöslichen sich in der wässrigen Säure oder in dem halbsauren Ammoniak- oder Kalisalz lösen. — Die Säure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien und reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung Metall.

Das *Ammoniaksalz* und das *Kalisalz* krystallisiren langsam aus sehr concentrirten Lösungen in rhombischen Tafeln, welche in der Wärme Krystallwasser verlieren und schmelzen.

Kalisalz bei 100°.			Carius.
$C^{10}H^6O^{10}$	146	65,07	
2 K	78,4	34,93	35,01
$C^{10}H^6K^2O^{10}$	224,4	100,00	

Barytsalz. — Halbsaures. — 1. Wässrige Citramalsäure scheidet nicht beim Neutralisiren, sondern erst beim Vermischen mit viel überschüssigem Barytwasser dieses Salz aus, als flockigen Niederschlag, welcher beim Erwärmen körnig wird, sich in viel kochendem Wasser löst, ohne beim Erkalten wieder zu erscheinen. — 2. Die mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte wässrige Säure trübt sich beim Einengen durch Ausscheidung von glänzenden mikroskopischen Körnern, welche beim weiteren Einengen verschwinden und auch beim Abdampfen, wobei ein amorphes Gummi bleibt, nicht wieder erscheinen. — 3. Wird durch Weingeist aus der mit Barytwasser neutralisirten Säure gefällt. — Löst sich reichlich in kochendem Wasser, sehr leicht in wässriger Citramalsäure und deren Alkalisalzen. — Das bei 100° getrocknete Salz verliert bei 150° 6,10 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 5,98 Proc. HO).

Bei 150°.			Carius.		Bei 100°.			Carius.
10 C	60	21,20	21,05	10 C	60	19,94	19,90	
6 H	6	2,12	2,33	8 H	8	2,66	2,85	
2 Ba	137	48,41	48,03	2 Ba	137	45,51	45,71	
10 O	80	28,27	28,59	12 O	96	31,89	31,54	
$C^{10}H^6Ba^2O^{10}$	283	100,00	100,00	+ 2Aq	301	100,00	100,00	

Citramalsaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Wird aus dem Ammoniaksalz durch Bleiessig oder ammoniakalischen Bleizucker gefällt.

Bei 100°.			Carius.
10 C	60	12,66	12,36
7 H	7	1,48	1,54
3 Pb	312	65,61	66,00
12 O	96	20,25	20,10
$C^{10}H^6Pb^2O^{10}$ + PbO,HO	475	100,00	100,00

b. *Halb.* — Wässriges halbsaures citramalsaures (Ammoniak oder) Kali trübt sich bei Zusatz von Bleizucker erst dann bleibend, wenn auf 2 At. Kali mehr als 1 At. Bleizucker eingetropft ist, zur vollständigen Fällung ist dann noch 1 At. Bleizucker nöthig. Also wird zu Anfang ein lösliches Kali-Bleioxyddoppelsalz, $C^{10}H^6KPbO^{10}$, erzeugt, welches durch mehr Bleizucker zerlegt wird. — Flocken, welche beim Kochen körnig werden. Löst sich in freier und gebundener Citramalsäure, auch in wässrigem Bleizucker.

		Bei 100°.		Carius.
10	C	60	16,97	16,87
6	H	6	1,70	1,68
2	Pb	208	58,68	59,17
10	O	80	22,65	22,28
$C^{10}H^6Pb^2O^{10}$		354	100,00	100,00

Silbersalz. — Weisser voluminöser Niederschlag, welcher aus Wasser von 60° in Nadeln krystallisirt. Schwärzt sich am Lichte, zersetzt sich unter 100° oder beim Kochen mit Wasser unter Ausscheidung von Metall.

*Itamalsäure (V, 620).

$C^{10}H^8O^{10} = C^{10}H^8O^4,O^6$.

Swarts. *Krit. Zeitschr.* 10, 646.

Itahydroxylbrenzweinsäure. Bildet sich 1. beim Einwirken kochenden Wassers oder wässriger Alkalien auf Itachlorbrenzweinsäure, wobei Wasserrest (O^2H) gegen Chlor ausgetauscht wird; 2. durch Aufnahme von 2 At. Wasser beim Erhitzen wässriger parakonsaurer Salze.

Darstellung. 1. Man tropft Wasser zu geschmolzener, auf 135° erhitzter Itachlorbrenzweinsäure und reinigt, nachdem alles Chlor als Salzsäure ausgetrieben, die neue Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. — 2. Man kocht verdünnte wässrige Itachlorbrenzweinsäure mit Kreidepulver, neutralisirt die schwach saure Lösung mit Kalkmilch, filtrirt, verdampft zum Syrup und vermischt mit viel Weingeist, wodurch itamalsaurer Kalk gefällt wird, während Chlorcalcium in Lösung geht. Das Kalksalz, durch wiederholtes Digeriren mit starkem Weingeist als Pulver erhalten, liefert beim Zerlegen mit warmer wässriger Oxalsäure die freie Säure.

Eigenschaften. Krystallisirt aus conc. wässriger Lösung in verworrenen langen weissen Nadeln, welche bei 60 bis 65° schmelzen und bei 100° Dämpfe ausgeben. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, schwachen Geruch nach Melasse entwickelnd.

Verliert bei der *trocknen Destillation* Wasser, lässt Itakonsäure und Citrakonsäureanhydrid übergehen. — Bildet beim Erhitzen mit *Hydrobromsäure* Itamonobrombrenzweinsäure.

Die Säure ist zerfliesslich. — Sie ist *zweibasisch* (und dreiatomig), bildet saure und neutrale Salze, welche auch direct aus Itamonochlorbrenzweinsäure erhalten werden. Die Salzlösungen lassen beim Einengen meist eine syrupdicke Masse, welche beim Kochen mit Wasser in Krystallpulver übergeht.

Itamalsaures Ammoniak. — Verdunstet man mit Ammoniak neutralisirte wässrige Itamalsäure neben Vitriolöl, so entweicht ein Theil des Ammoniaks, es bleibt eine fasrige Masse, welche beim Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist dem Chlorbarium ähnliche hexagonale Tafeln liefert. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und sind $C^{10}H^{7}(NH^{4})O^{10} + C^{10}H^{8}O^{10}$.

Itamalsaures Natron. — $C^{10}H^{6}Na^{2}O^{10}$. Wird aus Itamonobrom-brenzweinsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhalten und durch absoluten Weingeist vom Bromnatrium getrennt. Bleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder im Wasserbade als Gummi, aber nach einigem Kochen mit Wasser werden beim Verdunsten zerfliessliche feine Nadeln erhalten.

Itamalsaurer Kalk. — Das *zweifach-gewässerte* Salz, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 2Aq$, bildet ein weisses kreidiges Pulver, das *sechsfach-gewässerte*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{10} + 6Aq$, krystallisirt in Pentagondodecaëdern.

Itamalsaures Bleioxyd. — Weisser käsiger Niederschlag, welcher unter kochendem Wasser anfangs wie äpfelsaures Bleioxyd zur wasserfreien Masse schmilzt, dann wieder fest wird. Auch wird durch längeres Kochen von itamalsaurem Natron mit Bleizucker ein krystallisches wasserfreies Salz, $C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{10}$, erhalten.

Itamalsaures Kupferoxyd. — a. *Basisch.* $C^{10}H^{6}Cu^{2}O^{10} + CuO$. Blassblau, wird durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit Kupferoxydhydrat erhalten. — b. *Neutrales.* $C^{10}H^{6}Cu^{2}O^{10}$. — Durch Kochen von itamalsaurem Natron mit wässrigem Kupfervitriol als blaugrünes Krystallpulver zu erhalten.

Itamalsaures Silberoxyd. — Das in der Kälte gefällte Salz, $C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{10} + 2Aq$, bildet eine Gallerte, welche beim Trocknen hornartig wird; durch Kochen von verdünntem wässrigen itamalsaurem Natron mit Silbersalpeter wird ein wasserfreies krystallisches Salz gebildet.

Itamalsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether.* — Ihr *Vinester* bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, nicht unzersetzt flüchtig.

Chlorkern $C^{10}ClH^{7}O^{4}$.

* Chlorcitramalsäure (V, 620).

$C^{10}H^{7}ClO^{10} = C^{10}H^{7}ClO^{4},O^{6}$.

Carius. *Ann. Pharm.* 126, 204; *Chem. Centr.* 1863, 787; *Par. Soc. Bull.* 5, 509; *Lieb. Kopp* 1863, 385.

Bildung. Beim Einwirken von Unterchlorigsäurehydrat auf Citrakonsäure. $C^{10}H^{6}O^{8} + HClO^{2} = C^{10}H^{7}ClO^{10}$.

Man löst 1 Th. Citrakonanhydrid (V, 508) in 100 Th. Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, erkältet, mischt wässrige unterchlorige Säure in 1- bis 2-procentiger Lösung (VII, 1289) im kleinen Ueberschuss zu, lässt in der Kälte stehen, bis ein die Augen reizender Dampf die Entstehung eines durch überschüssige unterchlorige Säure erzeugten Nebenproducts anzeigt, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Quecksilber, durch nicht überschüssige Schwefelsäure von Baryt, engt ein, entfernt Salzsäure durch öfteres Abdampfen und entfärbt den Rückstand mit wenig Thierkohle. Durch Erwärmen auf 100° oder durch Stehen im Vacuum wird die Säure wasserfrei erhalten.

Feste amorphe Masse, erst über 100° schmelzend.

			Carius.
$C^{10}H^7O^{10}$	147	80,55	
Cl	35,5	19,45	19,61
$C^{10}H^7ClO^{10}$	182,5	100,00	

Zersetzungen. Kocht bei stärkerem *Erhitzen* und geht theilweis anscheinend unzersetzt über, ein Theil wird unter Bildung von Wasser und einer neuen Säure zersetzt. — Die neutralen Salze zerfallen beim Kochen mit *Wasser* unter Bildung von Chlormetall und Citraweinsäure. $C^{10}H^5ClK^2O^{10} + 2HO = C^{10}H^7KO^{12} + KCl$. — Die Säure löst *Zink* unter (Entwicklung von Wasserstoff), Bildung von Salzsäure und Citramalsäure. $C^{10}H^7ClO^{10} + 2H = C^{10}H^8O^{10} + HCl$.

Wird an der Luft feucht und löst sich in *Wasser* nach allen Verhältnissen. — Bildet *halbsaure* Salze, von denen das *Ammoniaksalz* zerfliesslich und undeutlich krystallisch ist. Die unlöslichen Salze lösen sich in Essigsäure und in freier Chlorcitramalsäure.

Kalisalz. — Verhält sich wie das Ammoniaksalz. Hält im Vacuum 13,88 Proc. Chlor, der Formel $C^{10}H^5ClK^2O^{10}$ (Rechn. = 13,70 Proc. Cl) entsprechend.

Barytsalz. — a. *Halbsaures.* Das mit salzsaurem Baryt neutralisirte Ammoniaksalz, auch die mit Barytwasser neutralisirte Säure scheidet nach einigem Stehen mikroskopische monoklinoëdrische Tafeln ab, welche in der Wärme oder im Vacuum theilweis und allmählich durch Verlust von 4 At. Wasser zum weissen Pulver verwittern. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, in heissem unter Bildung von Chlormetall.

	Bei 40°.		Carius.
10 C	60	16,97	16,64
9 H	9	2,55	2,35
Cl	35,5	10,04	9,96
2 Ba	137	38,76	38,53
14 O	112	31,68	32,52
$C^{10}H^5ClBa^2O^{10} + 4Aq$	353,5	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der wässrigen Säure wird ein leicht lösliches Salz von saurer Reaction erhalten, dessen Lösung zum allmählich krystallisch werdenden Gummi eintrocknet.

Bleioxydsalz. — Aus dem Kalisalz durch Bleizucker zu fällen. Amorphes leichtes weisses Pulver.

		Im Vacuum.		Carius.
10	C	60	15,47	15,38
5	H	5	1,29	1,45
	Cl	35,5	9,15	9,25
2	Pb	208	53,47	53,15
10	O	80	20,62	20,77
	$C^{10}H^5ClPb^2O^{10}$	388,5	100,00	100,00

Das durch doppelte Zersetzung erhaltene *Silbersalz* färbt sich rasch am Lichte und erzeugt in der Wärme Chlorsilber und Metall.

Chlorcitramalsäure löst sich leicht in *Weingeist.*

Stammkern $C^{10}H^{14}$; *Sauerstoffkern* $C^{10}H^8O^6$.

* Citraweinsäure (V, 620).

$C^{10}H^8O^{12} = C^{10}H^8O^6, O^6$.

Carius. *Ann. Pharm.* 129, 164; *Chem. Centr.* 1864, 666; *Par. Soc. Bull.* (2) 1, 376; *Lieb. Kopp* 1864, 393.

Bildung. Aus Chlorcitramalsäure durch Alkalien. $C^{10}H^7ClO^{10} + 2HO = C^{10}H^8O^{12} + HCl$.

Darstellung. Man verdampft die bei Darstellung von Chlorcitramalsäure (*Suppl.* 1166) erhaltene, von Quecksilber befreite Lösung von chlorcitramalsaurem Baryt mit überschüssigem Barytwasser zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Wasser, entfernt den Baryt durch genau hinreichende Schwefelsäure, verjagt die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen und entfärbt den Rückstand mit Thierkohle.

Durchsichtige amorphe Masse. — Schmilzt über 100°, entwickelt sauren Dampf und verkohlt. — Zerfliesst an feuchter Luft.

Bildet *halbsaure* und *einfachsaure* Salze, von denen die des Ammoniaks und der Alkalien als amorphe durchsichtige Massen, nur das halbsaure Kalisalz in kurzen Nadeln erhalten werden. Die unlöslichen Salze lösen sich in der freien Säure und den Alkalisalzen. Die Säure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien.

Barytsalz. — Die citraweinsauren Salze werden durch salzsauren Baryt nicht gefällt. — 1. Aus der wässrigen Säure fällt überschüssiges Barytwasser Flocken, welche beim Kochen körnig-krystallisch werden. — 2. Das Filtrat von 1, welches durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit worden, lässt beim Abdampfen eine durchsichtige amorphe Masse. — Löst sich leicht in kochendem Wasser, nicht in Weingeist.

	Bei 100°.		Carius. Nach 1.	Nach 2.
10 C	60	20,06	19,93	19,96
6 H	6	2,01	2,20	2,15
2 Ba	137	45,81	45,77	45,56
12 O	96	32,12	32,10	32,33
$C^{10}H^6Ba^2O^{12}$	299	100,00	100,00	100,00

Die citraweinsauren Alkalien werden durch *salzsauren Kalk, Chlorzink* und *Chlorkupfer* nicht gefällt.

Citraweinsaures Bleioxyd. — a. *Basisch.* — Wird aus der Lösung von b in citraweinsaurem Kali durch Ammoniak gefällt.

	Bei 100°.		Carius.
$C^{10}H^6O^{14}$	178	30,00	
4 Pb	416	70,00	70,15
$C^{10}H^6Pb^2O^{12} + 2PbO$	594	100,00	

b. *Halb.* — Bleizucker fällt die wässrige oder die mit Alkalien neutralisirte Säure, welcher Niederschlag beim Kochen körnig wird. Löst sich erst beim Kochen in der freien Säure, in dem halbsauren Kalisalz und in Essigsäure, und scheidet sich beim Erkalten in Kugeln und kurzen Säulen aus.

			Carius.
10 C	60	16,25	16,15
6 H	6	1,63	1,79
2 Pb	208	56,14	56,44
12 O	96	25,98	25,62
$C^{10}H^6Pb^2O^{12}$	370	100,00	100,00

Silbersalz. — Voluminöser Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in Nadeln anschiesst. Scheidet beim Kochen mit Ammoniakwasser Silberflocken aus.

* Itaweinsäure (V, 620).

$C^{10}H^8O^{12} = C^{10}H^8O^6,O^6$.

Wilm. *Ann. Pharm.* 141, 28.

Bildung. Beim Einwirken von unterchloriger Säure auf Itakonsäure (*Suppl.* 1005).

Darstellung. Man fügt unter Umschütteln wässrige einprocentige unterchlorige Säure (nach VII, 1289 bereitet) zu erkältetem wässrigen zweiprocentigen itakonsauren Natron, scheidet, wenn die Lösung nach einigem Stehen Indigo nicht mehr entfärbt, das Chlorquecksilberoxyd durch Filtriren, leitet in das Filtrat Hydrothion, verdunstet und verjagt durch wiederholtes Lösen und Abdunsten die freie Salzsäure. Der braune Rückstand, welcher Kochsalz und itaweinsaures Natron hält, wird *entweder* in wässriger, mit Ammoniak versetzter Lösung mit Bleizucker ausgefällt, worauf man den mit möglichst wenig Wasser gewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und durch Verdunsten die noch salzsäurehaltige Säure gewinnt. Sie ist durch Behandeln mit kohlensaurem Silberoxyd, Beseitigen des Chlorsilbers durch Filtriren und des gelösten Silberoxyd durch Hydrothion zu reinigen. *Oder* man zerlegt das Gemenge von Kochsalz und itaweinsaurem Natron mit

der richtigen Menge Schwefelsäure, verdunstet, zieht die Itaweinsäure mit Weingeist aus und reinigt noch durch Umwandlung in Bleisalz wie oben.

Eigenschaften. Amorphes Glas, welches beim Erwärmen nach Honig riecht. Verdampft etwas beim Kochen mit Wasser.

Geräth beim Erhitzen auf etwa 125° ins Sieden und zersetzt sich meist in Kohlensäure und Brenzitatraubensäure ($C^{10}H^8O^{12} = C^8H^6O^6 + 2CO^2 + 2HO$), doch bräunt sich der Rückstand bei 170°, lässt bei weiterem Erhitzen brenzliche Producte übergehen und Kohle zurück.

Die Säure zerfliesst an feuchter Luft zum zähen Syrup und löst sich leicht in *Wasser*. — Sie bildet *halbsaure Salze* = $C^{10}H^6M^2O^{12}$, die der Alkalien krystallisiren nicht. Sie verhindert die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien.

Itaweinsaurer Baryt. — Neutralisirt man die wässrige Säure mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und verdunstet, so bleibt ein amorphes leicht lösliches Glas mit von 37,5 bis zu 45,8 Proc. wechselnden Mengen Barium, also ein Gemenge von einfach- und halbsaurem Salz. — Wenig überschüssiges Barytwasser fällt aus der wässrigen Säure krystallisch werdende Flocken des halbsauren Salzes, welche auch durch Weingeist als dichter Niederschlag gefällt werden. Wird bei 100 bis 110° zähe, schmilzt und erstarrt zur amorphen Masse.

	Bei 110°.		Wilm. Mittel.
10 C	60	20,06	19,78
6 H	6	2,01	2,43
2 Ba	137	45,81	45,38
12 O	96	32,12	32,41
$C^{10}H^6Ba^2O^{12}$	299	100,00	100,00

Itaweinsaurer Kalk. — Durch Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser. Weisse Krystallmassen, welche bei 170° 5,96 Proc. Wasser (1½ At. = 6,27 Proc.) verlieren. Löst sich schwer in Wasser.

	Lufttrocken.		Wilm.
10 C	60	27,85	27,72
7,5 H	7,5	3,48	4,00
2 Ca	40	18,57	18,95
13,5 O	108	50,10	49,33
$C^{10}H^6Ca^2O^{12} + 1\frac{1}{2}$ Aq	215,5	100,00	100,00

Das *Zinkoxydsalz* ist ein amorphes hellgelbes Harz.

Itaweinsaures Bleioxyd. — Man neutralisirt die wässrige Säure mit warmem Ammoniakwasser, vermischt mit Bleizucker und entfernt das niederfallende basische Salz. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Stehen oder Einengen stark glänzende monokline Tafeln mit abgestumpften Ecken. Sehr schwer in Wasser löslich.

	Bei 100°.		Wilm. Mittel.
10 C	60	16,25	16,35
6 H	6	1,62	1,80
2 Pb	208	56,14	56,15
12 O	96	25,99	25,70
$C^{10}H^6Pb^2O^{12}$	370	100,00	100,00

Das *Kupferoxydsalz* ist amorph, leicht löslich in Wasser.

Itaweinsaures Silberoxyd. — Aus dem Ammoniaksalz durch Silbersalpeter zu fällen, und mit Weingeist zu waschen. Löst sich reichlich in Wasser und scheidet beim Kochen Metall aus.

	Im Vacuum.		Wilm. Mittel.
10 C	60	15,87	17,24
6 H	6	1,59	2,21
2 Ag	216	57,14	54,45
12 O	96	25,41	26,10
$C^{10}H^6Ag^2O^{12}$	378	100,00	100,00

Hielt wohl einfach-saures Salz beigemengt. Wilm.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist.*

Sauerstoffkern $C^{10}H^6O^8$.

* Desoxalsäure (V, 620).

$C^{10}H^6O^{16} = C^{10}H^6O^8,O^8$.

Löwig. *J. pr. Chem.* 79, 455; *Répert. chim. pure* 2, 334; *Lieb. Kopp* 1860, 404. — *J. pr. Chem.* 83, 129 und 84, 1; *Répert. chim. pure* 4, 116; *Lieb. Kopp* 1861, 597.

Bildung. Beim Zerlegen von Desoxalvinester mit Alkalien oder Erdalkalien. Löwig. So auch aus dem wie Desoxalvinester entstehenden Desoxalmylester. Gerdemann (*Krit. Zeitschr.* 1865, 49).

Darstellung. Man erwärmt Desoxalvinester mit mässig verdünnter Kalilauge bis zum Verdunsten des freiwerdenden Weingeists, übersättigt schwach mit Salpetersäure, verdünnt, erhitzt zum Sieden und fällt mit der richtigen Menge Bleizucker. Der durch längeres Erhitzen dicht gewordene Niederschlag, gewaschen und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, liefert die wässrige Säure, welche nach dem Einengen zum Syrup neben Vitriolöl krystallisirt.

Eigenschaften. Weisse krystallische Masse von stark saurem Geschmack. Erweicht im Wasserbade.

	Bei 100°.		Löwig. Mittel.
10 C	60	30,93	30,85
6 H	6	3,09	3,49
16 O	128	55.98	55,66
$C^{10}H^6O^{16}$	194	100,00	100,00

Die Säure färbt sich bei wenig über 100° dunkel, bläht sich mit Geruch nach erhitzter Tartersäure auf, verkohlt und *verbrennt* mit schwach leuchtender Flamme. — Zerfällt beim Kochen ihrer *wässrigen Lösung* in Traubensäure und Kohlensäure. S. auch Desoxalvinester. — Reducirt *Kupferoxydkali* erst nach langem Kochen.

Die Säure zerfliesst an der Luft. — Sie ist *dreibasisch*, ihre Salze entwickeln beim Erhitzen Geruch nach verbrennendem Zucker. Mit Salpetersäure schwach übersättigtes desoxalsaures Kali fällt weisse Niederschläge aus salzsaurem Baryt, Kalk, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd; es fällt aus Zink-, Mangan- und Kupfervitriol in Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge; es fällt nicht: schwefelsaure Magnesia, Thonerde, salpetersaures Kobalt- und Nickeloxydul, Sublimat; es färbt salzsaures Eisenoxyd dunkel ohne Fällung.

Desoxalsaures Kali. — A. *Drittel.* — Neutralisirt man die Säure mit wässrigem kohlensauren Kali und verdunstet, so bleibt ein Gummi, welches neben Vitriolöl krystallisch, bei 100° zur weissen porösen Masse wird, welche 44,39 Proc. Kali hält. (Rechn. für $C^{10}H^3K^3O^{16}$ = 45,88 Proc. KO).

B. *Halb.* — 1. Scheidet sich beim Zerlegen von Desoxalvinester mit weingeistigem Kali als zähe Masse aus, welche nach dem Waschen mit Weingeist und Erhitzen auf 100° zerreiblich ist, an der Luft feucht wird und 35,31 Proc. Kali hält (Rechn. für $C^{10}H^4K^2O^{16}$ = 34,91 Proc. KO). — 2. Das mit Essigsäure übersättigte wässrige $^1/_3$-saure Kalisalz scheidet nach einigem Stehen harte Krystallkrusten ab, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Sie schmecken schwach sauer, lösen sich in 19,4 Th. Wasser von 16°, verlieren bei 100° nicht an Gewicht und halten 33,26 Proc. Kali, also wohl 1 At. Wasser mehr als das Salz 1. (Rechn. für $C^{10}H^5K^2O^{17}$ = 33,7 Proc. KO).

Das *drittel-desoxalsaure Natron* ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar; es zersetzt sich bei 130°.

Desoxalsaurer Baryt. — Man fällt das drittelsaure Kalisalz mit salzsaurem Baryt; oder man kocht Desoxalvinester mit überschüssigem Barytwasser und wäscht den Niederschlag mit essigsäurehaltigem Wasser.

		Bei 100°.		Löwig. Mittel.
10	C	60	15,11	14,59
3	H	3	0,76	1,15
3	BaO	228	57,72	57,42
13	O	104	26,41	26,84
$C^{10}H^3Ba^3O^{16}$		395	100,00	100,00

Aus drittel-desoxalsaurem Kali fällt *salzsaurer Kalk* weissen lockeren Niederschlag, bei 100° mit 30,99 Proc. Kalk, also wohl $C^{10}H^3Ca^3O^{16} + 2$ Aq = 31,21 Proc. CaO.

Desoxalsaures Bleioxyd. — A. *Basisch.* — Erwärmt man wässrigen Desoxalvinester längere Zeit mit Bleizucker, so scheidet

sich dieses Salz unter Freiwerden von Essigsäure als weisser Niederschlag aus.

	Bei 100°.		Löwig.
20 C	120	10,85	10,33
5 H	5	0,45	0,78
7 PbO	780	70,60	70,77
25 O	200	18,10	18,12
$C^{10}H^3Pb^3O^{16} + C^{10}H^2Pb^4O^{16}$	1105	100,00	100,00

B. *Drittel.* — Man fällt das warme wässrige, etwas freie Säure haltende $^1/_3$-saure Kalisalz mit salpetersaurem Bleioxyd, und erwärmt, bis der Niederschlag dicht geworden. — Weisses Pulver, bei 110° mit 66,82 Proc. Bleioxyd (Rechn. für $C^{10}H^3Pb^3O^{16}$ = 66,70 Proc. PbO); scheint bei 100° 1 At. Wasser zurückzuhalten.

	Bei 100°.		Löwig. Mittel.
10 C	60	11,75	10,94
4 H	4	0,59	0,89
3 PbO	334,5	65,53	65,62
14 O	112	22,13	22,55
$C^{10}H^3Pb^3O^{16} + Aq$	510,5	100,00	100,00

Silbersalz. — A. *Drittel.* Man fällt das wässrige, etwas freie Säure haltende $^1/_3$-saure Kalisalz in der Kälte und bei Lichtabschluss mit Silbersalpeter und trocknet bei nicht mehr als 50°. — Das gepulverte Salz verpufft beim Erhitzen. Schwärzt sich im feuchten Zustande rasch. Löst sich etwas in Wasser, löst sich in Salpetersäure und in Desoxalsäure, die letztere Lösung scheidet beim Stehen einen Silberspiegel ab.

			Löwig. Mittel.
10 C	60	11,65	11,72
3 H	3	0,58	0,78
3 Ag	324	62,92	62,98
16 O	128	24,85	24,52
$C^{10}H^3Ag^3O^{16}$	515	100,00	100,00

B. *Halb.* — $C^{10}H^4Ag^2O^{16}$. — Aus dem halbsauren Kalisalz fällt Silbersalpeter weissen Niederschlag, welcher sich leicht schwärzt und 53,46 Proc. Silber hält (Rechn. = 52,94 Proc. Ag).

Desoxalsäure löst sich reichlich in *Weingeist.*

* Desoxalvinester (V, 620).

$C^{22}H^{18}O^{16} = 3C^4H^5O, C^{10}H^3O^{13}$.

Löwig. *J. pr. Chem.* 79, 455; 83, 129; 84, 1.

Bildung. Beim Einwirken von Natriumamalgam auf Oxalvinester. Löwig. Nicht bei Anwendung von weingeistigem Oxalvinester. Friedländer (*Suppl.* 402).

Darstellung. Man übergiesst Natriumamalgam (aus 100 Th. Quecksilber und 3 Th. Natrium bereitet) zu 500 Gr. mit seinem Maass Oxalvinester, schüttelt in einem geräumigen Cylinder anfangs langsam, dann stärker und bis sich das Amalgam zu vertheilen beginnt, wobei man das Gefäss erkältet, sobald Wärmeentwicklung bemerklich wird. Nachdem das Amalgam das Ansehen der grauen Quecksilbersalbe angenommen hat, schüttelt man das Product mit käuflichem Aether aus, lässt den Auszug durch Absitzen sich klären und schüttelt ihn wiederholt und so lange mit kleinen Mengen Wasser, als sich noch eine schmierige Masse absondert und das Wasser sich noch gelb färbt. Hierbei nimmt das Wasser Zucker (VII, 742 D), oxalsaures und ein 2. Natronsalz auf, der Aether behält Desoxalvinester gelöst, zugleich mit einem gelben Syrup von derselben Zusammensetzung. Indem man den Aether meist abdestillirt und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlässt, schiessen langsam Krystalle von Desoxalvinester an, welche man von der Mutterlauge scheidet und umkrystallisirt.

Eigenschaften. Gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems, bis zu $^1/_2$ Zoll lang. Flächen i, a, t, u und e (Fig. 109), ausserdem ein hemiëdrisch auftretendes Octaëder in der Zone a : t und der Zone e : u . — u : u′ über t = 46°12′; u : t = 114°4′; t : e = 130°49′; i : e = 144°5′; i : t = 85°8′; i : a = 118°42′; a : a = 122°22′. Spaltbar parallel t, weniger deutlich parallel e. Optisch zweiaxig negativ. L. Meyer (*Pogg.* 120, 605; *Lieb. Kopp* 1863, 383). Schmilzt bei 85° und erstarrt bei 80°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen krystallisch; nach einigem Erhitzen auf 100° und dem Erkalten wird ein dickes, langsam erstarrendes Oel, nach dem Erhitzen auf 140 bis 150° ohne erheblichen Gewichtsverlust ein farbloser, nicht mehr erstarrender Syrup erhalten. — Geruchlos, schmeckt rein bitter. Reagirt schwach sauer. Optisch inactiv.

Krystalle aus Wasser oder Weingeist.			Löwig. Mittel.
22 C	132	47,48	47,34
18 H	18	6,47	6,70
16 O	128	46,05	45,96
$3C^4H^5O,C^{10}H^8O^{13}$	278	100,00	100,00

Der Ester verdampft auf Platinblech; beim *Erhitzen* in der Retorte lässt er dickes bitteres Oel übergehen, während wenig Kohle bleibt. Das Oel bildet mit Ammoniak kein Oxamid, auch scheint es keine Desoxalsäure zu halten.

Wird durch Erhitzen mit *Wasser* auf 100° im zugeschmolzenen Rohr nicht zersetzt, aber zerfällt, wenn noch *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* zugesetzt wurde, in Weingeist, Traubensäure (*Suppl.* 969) und Kohlensäure. $3C^4H^5O,C^{10}H^8O^{13} + 6HO = 3C^4H^6O^2 + C^8H^6O^{12} + 2CO^2$. — Wird durch heisses *Vitriolöl* verkohlt. — Erwärmt sich mit conc. *Kalilauge*, entwickelt aus kochendem wässrigen *kohlensauren Kali* Kohlensäure und zerlegt sich beim Stehen oder Kochen mit *Barytwasser*, dabei stets Weingeist und desoxalsaures Salz bildend. — Bildet mit *Kupfervitriol* und *Kalilauge* eine blaue Lösung, aus der sich schon in der Kälte Kupferoxydul scheidet.

Löst sich in 10 Th. *Wasser* von 16°, viel reichlicher in Wasser von 50°, auch in *Weingeist* und *Aether*. Die im Wasserbade eingeengte Lösung krystallisirt nicht oder schwierig, aber Aether verwandelt den Syrup sofort in Krystalle.

**Flüssiger Desoxalvinester.* — Der bei Darstellung von Desoxalvinester bleibende gelbe Syrup hält noch Desoxalvinester, welchen man nach mehrtägigem Erhitzen des Syrups im Wasserbade durch Schütteln mit kleinen Mengen warmen Wassers ausziehen kann. Löst man das hierbei Rückbleibende in viel heissem Wasser und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether, so nimmt der Aether ein schwach gelbes schweres Oel auf. Dasselbe ist geruchlos, sehr bitter, wenig in kaltem und reichlich in heissem Wasser, auch in Aether und Weingeist löslich. Es hält im Mittel 47,46 Proc. C, 6,61 H, ist also mit Desoxalvinester isomer, auch lässt sich daraus wie aus dem krystallisirbaren Vinester Desoxalsäure erhalten. Aber beim Erhitzen mit Salzsäure bildet es statt der Traubensäure eine amorphe Säure von derselben Zusammensetzung. Löwig.

Stickstoffkern $C^{10}NH^{11}O^2$.

* Cholin oder Neurin (V, 620).

$C^{10}NH^{13}O^2 = C^{10}NH^{11}O^2,H^2$.

Strecker. *Ann. Pharm.* 123, 353; *Krit. Zeitschr.* 1862, 558; *Répert. chim. pure* 5, 159; *Lieb. Kopp* 1862, 540; Vorläuf.: *Compt. rend.* 52, 1270; *Lieb. Kopp* 1861, 797.

Liebreich. *Ann. Pharm.* 134, 29; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 400; *Lieb. Kopp* 1865, 648.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 140, 306; 142, 322.

Dybkowsky. *J. pr. Chem.* 100, 153; *Chem. Centr.* 1867, 225.

A. Claus u. Keesé. *J. pr. Chem.* 102, 24.

Ad. Wurtz. *Compt. rend.* 65, 1015.

Névrine. — Als Cholin von Strecker in der Galle des Schweins und Rinds, als Neurin von Liebreich entdeckt, Dybkowsky zeigte die Einerleiheit beider Basen, Wurtz entdeckte die Synthese des Neurins. — Baeyer vermuthet, dass auch Sinkalin (VII, 462) mit Neurin einerlei sei, was Claus u. Keesé's vorläufige Untersuchung zu bestätigen scheint.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Trimethylamin mit Glycolchlorhydrin (Hydrochlor-Aethylenoxyd, *Suppl.* 245). $N,3C^2H^3 + C^4H^4,O^2H,Cl = C^{10}NH^{13}O^2,HCl$. Wurtz. — 2. Beim Kochen von Protagon (aus Gehirn) mit Baryt neben Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren. Liebreich. So entsteht auch das aus Galle erhaltene Neurin, welches sich nur zum kleinsten Theile fertig gebildet findet. Dybkowsky. — 3. Lecithin (aus Eidotter) zerfällt beim Kochen mit Baryt in stearinsaures, glycerinphosphorsaures Salz und in Neurin. $C^{88}NH^{90}PO^{18} + 6HO = 2C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^9PO^{12} + C^{10}NH^{15}O^4$. Diakonow.

Darstellung. 1. Man erhitzt 1 Th. Trimethylamin mit 2 Th. Glycolchlorhydrin 24 Stunden auf 100° und erhält beim Abkühlen Krystalle von salzsaurem Neurin, aus welchen man die Base durch feuchtes Silberoxyd scheidet. Wurtz.

2. Man kocht Protagon 24 Stunden mit conc. Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, aus dem eingeengten Filtrat durch Bleiessig die Glycerinphosphorsäure, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, verdunstet zur Entfernung von Essigsäure mit Oxalsäure zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Baryt, filtrirt und fällt aus dem Filtrat durch Salzsäure und Chlorplatin das Neurindoppelsalz. Liebreich. Baeyer reinigt das rohe salzsaure Neurin durch Fällen mit Phosphorwolframsäure, zersetzt den gewaschenen Niederschlag mit Barytwasser und verdunstet die erhaltene Flüssigkeit nach Entfernung des Baryts mit Salzsäure zum Syrup. Es bleibt gefärbtes salzsaures Neurin, welches man durch Vermischen mit Chlorplatin und Weingeist als Platindoppelsalz fällt und aus diesem Doppelsalz durch Hydrothion scheidet.

Statt des Protagons dient auch frisches von den Häuten und Blutgerinnsel befreites Rindshirn, welches man zerreibt, mit Wasser anrührt und mit Aether (Aetherweingeist, Claus u. Keesé) auszieht. Dybkowsky. Man versetzt den ätherweingeistigen Auszug mit Barytwasser, erhitzt zur Zersetzung Protagons und zum Verdampfen des Aetherweingeists 24 Stunden im Wasserbade, entfernt überschüssigen Baryt, engt zum Syrup ein, erschöpft mit absolutem Weingeist und fällt mit Salzsäure und Chlorplatin. Der gelbe Niederschlag (dessen Menge durch Zusatz von Aether vermehrt wird, ohne dass er dann mehr Neurin hält) wird durch Auflösen in kochendem Wasser und Umkrystallisiren von etwas Platinsalmiak und etwas einer auch in kaltem Wasser leicht löslichen Verbindung befreit. Claus u. Keesé. Dybkowsky.

Diakonow (*Chem. Centr.* 1868, 138) kocht das ätherische Extract von Eidottern (oder Caviar) anhaltend mit Baryt, leitet in das Filtrat Kohlensäure, säuert an, fällt mit Phosphormolybdänsäure, zerlegt den Niederschlag mit Baryt, befreit das Filtrat vom überschüssigen Baryt, säuert an, verdunstet, zieht den Rückstand mit Weingeist aus und fällt das Neurin mit Chlorplatin.

4. *Aus der Schweinsgalle.* Man fällt aus der Galle durch Salzsäure Hyoglycocholsäure, Schleim u. A., verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, wobei Kochsalz zurückbleibt, verdunstet, nimmt wieder mit Wasser auf, beseitigt Alkalien, Kalk und Magnesia völlig durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit absolutem Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung fällt Aether braune schmierige Masse, welche man wiederholt mit Aether behandelt, um Milchsäure zu entfernen, in Weingeist löst, mit Wasser vermischt und nachdem der Weingeist durch Kochen beseitigt mit Bleioxydhydrat kocht, so lange noch Ammoniak entweicht. Das durch Hydrothion von Blei befreite Filtrat, zur Trockne gebracht und mit absolutem Weingeist wieder aufgenommen, scheidet noch zähe klebrige Masse ab, während Cholin in Lösung geht, durch Vermischen mit Salzsäure und Chlorplatin als Platindoppelsalz zu fällen. Strecker.

Dybkowsky verdunstet Galle zur Trockne, löst den Rückstand in Weingeist, fällt mit Aether, zerrührt den Niederschlag gut mit Aetherweingeist, destillirt und kocht den Rückstand 12 bis 24 Stunden mit Barytwasser. Die nach Beseitigung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure eingeengte Flüssigkeit wird mit absolutem Weingeist vermischt, der Niederschlag damit ausgewaschen und die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt, wo sich Taurinkrystalle abscheiden, was man durch eintägiges Stehen und Zusatz von

etwas Aether befördert. Aus dem Filtrat fällt Chlorplatin nöthigenfalls nach Zusatz von mehr Aether gelbe Flocken, welche man mit Aetherweingeist wäscht, in heissem Wasser löst, von den sich beim Erkalten abscheidenden braunen klebrigen Flocken abfiltrirt und wieder anschiessen lässt. Es erscheinen orangerothe Tafeln und gelbe Octaëder, letztere durch Zerreiben mit Wasser, bis sich das Cholinsalz gelöst hat, Filtriren und Verdunsten des Filtrats neben Vitriolöl zu trennen.

Wässriges Neurin lässt beim Verdunsten einen stark alkalischen Syrup, welcher etwas Silber hält und sich beim Erwärmen zersetzt. Hoppe-Seyler (*Handb. der phys. u. pathol. Analyse*, 2. Aufl. 1865, 123). Wurtz. Die Zersetzung beim Erhitzen der wässrigen Lösung erfolgt unter Bildung von Trimethylamin, daher Neurin (wie auch die von Wurtz gefundene Bildungsweise zeigt) als *Trimethyloxäthylammonoxydhydrat* = $N,3C^2H^3,C^4H^4(O^2H),HO^2$ zu betrachten ist, das salzsaure Salz ist dann $N,3C^2H^3,C^4H^4(O^2H),Cl$. Aber erhitzt man Neurin mit überschüssiger Hydriodsäure, so wird unter Austritt von Wasser die Iodverbindung $C^{10}NH^{13}I^2 = C^{10}NH^{15}O^4 + 2HI - 4HO$, das ist Trimethyl-Iodoäthyl-Ammoniumjodür = $N,3C^2H^3,C^4H^4I,I$ erzeugt, welche Iodverbindung in Berührung mit Silberoxyd nicht wieder Neurin, sondern die Base $C^{10}NH^{13}O^2$, d. ist Trimethylvinylammoniumoxydhydrat = $N,3C^2H^3,C^4H^3,HO^2$ liefert. Baeyer.

Verbindungen. Das *kohlensaure Salz* ist amorph, zerfliesslich und reagirt stark alkalisch; seine wässrige Lösung wird nicht durch Weingeist gefällt, — Das amorphe *schwefelsaure Salz* löst sich leicht in verdünntem, schwierig in absolutem Weingeist. — Das *salzsaure Salz* (= $C^{10}NH^{13}O^2,HCl$, Baeyer) bildet zerfliessliche feine Nadeln. Strecker. Liebreich. Es löst sich sehr reichlich in kochendem Weingeist, krystallisirt aus der sehr conc. Lösung in schönen farblosen Säulen und wird durch Aether (bei Gegenwart von Spuren Wasser als Oel) gefällt. Wurtz.

Chlorplatin-salzsaures Neurin. — Krystallisirt aus den gemischten Lösungen in orangegelben dünnen Blättern von Gypsform und wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt. Strecker. Liebreich. Breite tafelartige Säulen, begrenzt durch rhombische Pyramiden mit Winkeln von 128 und 121°, die gleichen Winkel zeigt auch das Cholinsalz. Naumann. Die heiss gesättigte Lösung scheidet kleine Nadeln, bei weiterem Verdunsten neben Vitriolöl dicke Säulen ab, aber versetzt man sie mit wenig überschüssigem Chlorplatin, so erscheinen rhombische Säulen, denen des Chlorplatin-salzsauren Sinkalin's (VII, 463) gleichend. Claus u. Keesé. — Schwärzt sich leicht beim Eindampfen unter Bildung von Trimethylamin. Verliert bei 110° kein Wasser. Dybkowsky.

				Strecker. Mittel.	Liebreich. Mittel.	Dybkowsky. Mittel.
10	C	60	19,39	19,52	19,72	19,27
	N	14	4,52	4,37	4,22	4,49
14	H	14	4,52	4,50	5,28	4,72
2	O	16	5,17		2,11	
	Pt	99	31,99	31,75	33,27	31,92
3	Cl	106,5	34,41		35,40	
$C^{10}NH^{13}O^2,HCl,PtCl^2$		309,5	100,00		100,00	

Baeyer's Analysen ergaben von 19,54 bis 20,74 für C, 4,58 bis 5,0 für H, 30,87 bis 32,74 für Pt schwankende Zahlen, daher er anfangs Neurin für ein Gemenge verschiedener Basen hielt. — Auch Diakonow analysirte dieses Salz.

Chlorgold-salzsaures Neurin. — Dreifach-Chlorgold fällt aus mässig verdünntem salzsauren Neurin gelbe mikroskopische Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen und daraus in langen deutlichen Säulen anschiessen. — Schmilzt beim Erhitzen zur braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt. Baeyer. Auch dieses Salz gleicht dem entsprechenden Sinkalinsalz. Claus u. Keesé.

			Baeyer.	Wurtz. Mittel.
10 C	60	13,55	13,46	13,50
N	14	3,16		3,34
14 H	14	3,16	3,27	3,25
2 O	16	3,61		
Au	197	44,43	44,25	44,90
4 Cl	142	32,09		
$C^{10}NH^{13}O^2,HCl,AuCl^3$	443	100,00		

Salzsaures Neurin fällt *Platincyankalium* nicht. Diakonow (*Krit. Zeitschr.* 11, 69).

* Acetylneurin (V, 620).

Baeyer. *Ann. Pharm.* 142, 325.

Salzsaures Neurin zerfliesst beim Zerreiben mit Chloracetyl zum Syrup, aus dessen wässriger, nach dem Verjagen des überschüssigen Chloracetyls bereiteter Lösung Dreifach-Chlorgold Körner und zu Warzen vereinigte Säulen der Goldverbindung fällt. Auch erzeugt Chlorplatin mit dieser Lösung eine leicht krystallisirende schwer lösliche Verbindung.

	Krystalle.		Baeyer. Mittel.
14 C	84	17,32	17,14
N	14	2,89	
16 H	16	3,30	3,40
4 O	32	6,59	
Au	197	40,62	40,10
4 Cl	142	29,28	29,45
$C^{10}NH^{12}(C^4H^3O^2)O^2,HCl,AuCl^3$	485	100,00	

Stickstoffkern $C^{10}NH^9O^4$.

* Lycin (V, 620).

$C^{10}NH^{11}O^4 = C^{10}NH^9O^4,H^2$.

Husemann u. Marmé. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 383; *Par. Soc. Bull.* 6, 385; *Lieb. Kopp* 1863, 456. — *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 245; *Chem. Centr.* 1865, 345; *Lieb. Kopp* 1864, 453.

Im *Lycium barbarum*, reichlicher in den Blättern als in den Stengeln.

Darstellung. Man befreit den Absud der Blätter von den durch Bleiessig fällbaren Substanzen, beseitigt das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, neutralisirt das Filtrat mit Soda, engt auf $^1/_3$ ein und fällt die stark mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit phosphormolybdänsaurem Natron, welches durch Auflösen von 30 At. Molybdänsäure und 1 At. halbphosphorsaurem Natron in Natronlauge erhalten wird. Statt des phosphormolybdänsauren dient auch in entsprechender Weise bereitetes phosphorwolframsaures Salz, doch ist dann viel mehr freie Schwefelsäure nöthig, welche leicht Zersetzung bewirkt. — Man wäscht den hellgelben flockigen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zerreibt ihn noch feucht mit kohlensaurem Baryt oder mit geschlämmter Kreide, trocknet den Brei im Wasserbade ein und erschöpft ihn mit kochendem Weingeist. Das beim Verdunsten des Weingeists bleibende Lycin wird entweder durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes oder Fällen seiner wässrigen Lösung mit Bleiessig und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure gereinigt, worauf man aus dem salzsauren Salz mit kohlensaurem Silberoxyd oder aus dem schwefelsauren mit kohlensaurem Baryt die Base scheidet.

Eigenschaften. Kleine Tafeln und Säulen oder weisse strahlige krystallische Masse. Schmilzt über 150°. Neutral. Schmeckt scharf und nicht bitter. — Isomer mit Amidobaldriansäure.

Verkohlt bei stärkerem *Erhitzen*. — Löst sich in *Vitriolöl* und conc. *Salpetersäure* auch beim Erhitzen ohne Färbung. Entwickelt kein Ammoniak beim Kochen mit *Kalilauge*.

Verbindungen. Zerfliesst an der Luft und löst sich nach jedem Verhältniss in *Wasser*.

Schwefelsaures Lycin. — Weisse Krystallmasse, aus absolutem Weingeist werden rhombische Tafeln erhalten. Reagirt sauer. Zerfliesst an der Luft, löst sich wenig in absolutem Weingeist, nicht in Aether.

			Husemann u. Marmé.
$C^{10}NH^{11}O^4,HO$	126	75,90	
SO^3	40	24,10	23,99
$C^{10}NH^{11}O^4,HO,SO^3$	166	100,00	

Salzsaures Lycin. — Lange weisse Säulen, bei freiwilligem Verdunsten verdünnter weingeistiger Lösungen werden dicke Tafeln erhalten. Reagirt sauer. Löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Weingeist und kaum in Aether.

			Husemann u. Marmé. Mittel.
10 C	60	39,08	38,79
N	14	9,12	9,24
12 H	12	7,82	8,30
4 O	32	20,86	20,54
Cl	35,5	23,12	23,13
$C^{10}NH^{11}O^4,HCl$	153,5	100,00	100,00

Chlorquecksilber-salzsaures Lycin. — Die mit überschüssigem Chlorquecksilber versetzte Lösung von salzsaurem Lycin in Weingeist scheidet beim Ueberschichten mit Aether dünne perlglänzende quadratische Tafeln des Doppelsalzes ab, welche sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether lösen.

	Bei 100°.	Husemann u. Marmé.	
$C^{10}NH^{11}O^4$,HCl,Cl	189	65,39	
Hg	100	34,61	34,01
$C^{10}NH^{11}O^4$,HCl + HgCl	289	100,00	

Chlorgold-salzsaures Lycin. — Grosse hellgoldgelbe rhombische Säulen, welche sich in Wasser, leichter in Weingeist und wenig in Aether lösen.

		Husemann u. Marmé.	
$C^{10}NH^{12}O^4Cl^4$	260	56,65	
Au	199	43,35	43,19
$C^{10}NH^{11}O^4$,HCl + $AuCl^3$	459	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Lycin. — Dunkelorangegelbe luftbeständige Säulen, wie die Chlorgoldverbindung in Wasser, Weingeist und Aether sich lösend.

	Bei 100°.	Husemann u. Marmé.	
$C^{10}NH^{12}O^4Cl^3$	224,5	69,47	
Pt	98,7	30,53	30,27
$C^{10}NH^{11}O^4$,HCl + $PtCl^2$	323,2	100,00	

Lycin löst sich in absolutem *Weingeist,* kaum in *Aether.*

* Glutaminsäure (V, 620).

$C^{10}NH^9O^8 = C^{10}NH^9O^4,O^4$.

Ritthausen. *J. pr. Chem.* 99, 6 und 454.

Bildung. Beim Kochen von Pflanzenfibrin, reichlicher von Mucedin (des Weizens oder Roggens) mit Schwefelsäure, aus letzterem zu etwa 30 Proc.

Darstellung. Man kocht 2 Th. der genannten Substanzen mit 5 Th. Vitriolöl und 13 Th. Wasser 24 Stunden unter Ersatz des Verdunsteten, wo bei Anwendung von Pflanzenfibrin eine schwarze, aus Mucedin eine wenig gefärbte Flüssigkeit erhalten wird, übersättigt mit Kalkmilch, filtrirt, engt ein, entfernt den gelösten Kalk durch Oxalsäure, die Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, entbleit mit Hydrothion und engt ein. Es krystallisiren (bei Anwendung von Pflanzenfibrin) Tyrosin, Leucin und Glutaminsäure, welche man durch Umkrystallisiren und Behandeln mit warmen Weingeist von 30 Proc., der Leucin leicht löst, Glutaminsäure zurücklässt, von einander trennt.

Eigenschaften. Glänzende wasserhelle Krystalle, nach WERTHER verzerrte Rhombenoctaëder. Schmilzt ohne Wasserverlust unter einiger Zersetzung gegen 140°. Schmeckt und reagirt sauer.

	Krystalle.		RITTHAUSEN. Mittel.
10 C	60	40,81	41,1
N	14	9,52	9.4
9 H	9	6,12	6,3
8 O	64	43,55	43,2
$C^{10}NH^9O^8$	147	100,00	100,0

Zersetzt sich beim *Erhitzen* mit Geruch nach verbrennendem Horn unter Ausgabe von alkalischem Oel und verkohlt. — *Salpetrige Säure* entwickelt aus der wässrigen Säure Stickgas und bildet eine durch Aether auszuziehende stickstofffreie amorphe Säure, deren Bleisalz nach Abzug von Bleioxyd auf 43,97 Proc. C, 4,47 H und 51,56 O, also vielleicht die Säure $C^{10}H^8O^{10}$ hält.

Glutaminsäure löst sich in 100 Th. *Wasser* von 16°. Sie zersetzt kohlensaure Salze unter Entwicklung von Kohlensäure. — Das *Kalisalz* krystallisirt schwierig, aus Weingeist in Nadelbüscheln, die Salze der *Erdalkalien* sind amorph, sehr löslich in Wasser und Weingeist, das *Barytsalz*, $C^{10}NH^8BaO^8$, hält bei 100° 31,4 Proc. Baryum (Rechn. = 31,9 Proc. Ba).

Das *Kupferoxydsalz*, $C^{10}NH^8CuO^8 + CuO,6HO$, wird durch Kochen der Säure mit Kupferoxydhydrat und Vermischen der blauen Lösung mit Weingeist in amorphen Knollen erhalten, welche 29,55 Proc. Kupferoxyd halten (Rechn. = 29,25 Proc. CuO) und bei 100° 20,2 Proc. Wasser verlieren (6 At. = 19,9 Proc. HO). — Das *Silberoxydsalz*, $C^{10}NH^8AgO^8$, ist undeutlich krystallisch und hält 42,05 Proc. Silber (Rechn. = 42,5 Proc. Ag).

Glutaminsäure löst sich in 302 Th. *Weingeist* von 32 Proc. bei 15°, in 1500 Th. Weingeist von 80 Proc., nicht in absolutem Weingeist und nicht in *Aether*.

Stammkern $C^{10}H^{16}$, *Sauerstoffkern* $C^{10}H^8O^8$.

* Aposorbinsäure (V, 620).

$C^{10}H^8O^{14} = C^{10}H^8O^8,O^6$.

DESSAIGNES. *Compt. rend.* 55, 769; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 242; *Lieb. Kopp* 1862, 305.

Bildet sich neben Traubensäure, Tartersäure und Mesoweinsäure bei der Oxydation von Sorbin (VII, 778) mit Salpetersäure, welche man wie die des Milchzuckers (VII, 662) ausführt.

Hat man aus dem sauren Syrup das saure traubensaure und tartersaure Ammoniak möglichst geschieden, so fällt essigsaurer Kalk die Mesoweinsäure und darauf Bleizucker die Aposorbinsäure.

Verworrene Blättchen, seltner dünne spitze Rhomboëder, welche bei 100° nicht an Gewicht verlieren.

	Neben Vitriolöl.		Dessaignes.
10 C	60	33,33	33,10
8 H	8	4,44	4,65
14 O	112	62,23	62,25
$C^{10}H^8O^{14}$	180	100,00	100,00

Schmilzt bei 110° unter Wasserverlust, färbt sich bei 170°, schäumt und lässt bei 200° eine schwarze Masse. Das übergehende saure Wasser hält keine Brenztraubensäure.

Das *saure Ammoniaksalz* bildet leichtlösliche seidenartige Büschel, welche essigsaures Kali nicht fällen. — Das *Kalksalz* krystallisirt, hält 19,77 Proc. Kalk (Rechn. für $C^{10}H^6Ca^2O^{14} + 8Aq = 19{,}31$ Proc. CaO) und löst sich in Kalilauge und Salmiak. — Das amorphe *Bleisalz* hält 67,54 Proc. Blei = $C^{10}H^6Pb^2O^{14} + 2PbO$ (Rechn. = 68,1 Proc. Pb). — Das *Silbersalz* ist amorph.

Silbersalz,	neben Vitriolöl.		Dessaignes.
10 C	60	15,23	15,19
6 H	6	1,52	1,63
2 Ag	216	54,82	54,65
14 O	112	28,43	28,53
$C^{10}H^6Ag^2O^{14}$	394	100,00	100,00

Verbindungen, 12 At. Kohlenstoff haltend.

(Mit Ausschluss der sogen. aromatischen, namentlich der vom Benzol sich ableitenden Verbindungen).

Stammkern $C^{12}H^6$; *Stickstoffkern* $C^{12}NH^5$.

Pikolin oder Odorin (V, 718).

$C^{12}NH^7 = C^{12}AdH^3,H^2$.

Anderson. *Phil. Mag.* (4) 9, 145 und 214; *Ann. Pharm.* 94, 358; *Lieb. Kopp* 1854, 490. — *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 342; *Lieb. Kopp* 1857, 395.

Findet sich unter den bei der trocknen Destillation des Schiefers von Dorsetshire auftretenden Basen, Williams (*Phil. Mag.* (4) 8, 209 *J. pr. Chem.* 64, 53), auch im Steinkohlentheer, Williams (*Chem. Gaz.* 1855, 401; *J. pr. Chem.* 67, 247); im Destillat des irischen Torfs, Church u. Owen (*Phil. Mag.* (4) 20, 110; *Chem. Centr.* 1860, 803); des Cinchonins (VII, 1631). Williams. — Beim Destilliren von Piperin mit Kalknatronhydrat (V, 719,2) wird nicht Pikolin, sondern Piperidin erhalten.

Siedpunkt 135° Anderson, Church u. Owen, 134°, Thenius; spec. Gew. 0,9613 bei 0° Anderson, 0,933 bei 22°, Thenius (*Chem. Centr.* 1862, 53); Dampfdichte bei 166° = 3,29 (Rechn. = 3,214) Anderson.

Bildet mit *Chlor* salzsaures Pikolin und salzsaures Trichlorpikolin. — Wird durch *Natrium* erst beim Kochen angegriffen, gebräunt und in eine zähe schwarze Masse, endlich in ein hartes Harz verwandelt, welches Natrium hält und mit Wasser Pikolin, Natronhydrat und Parapikolin liefert. Anderson. — *Iodvinafer* bildet Hydriod-Aethylpikolin, Anderson; *Zweifach-Bromvine* und *-Chlorvine* bilden schöne Krystalle = $C^4H^4,2C^{12}H^7,N^2Cl^2$. Church u. Owen.

Salpetersaures Pikolin. — Das mit zur Lösung ungenügendem Wasser übergossene Salz im verschlossenen Gefässe hingestellt, lässt grosse vierseitige zweiflächig zugeschärfte Säulen anschiessen.

	Bei 100°.		Anderson.
12 C	72	46,15	46,06
2 N	28	17,96	
8 H	8	5,12	5,23
6 O	48	30,77	
$C^{12}NH^7,HO,NO^5$	156	100,00	

Das *Platindoppelsalz* zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in ähnlicher Weise wie Chlorplatin-salzsaures Pyridin (*Suppl.* 995), dabei nach 8 bis 10 Tagen oder rascher, wenn etwas Pikolin zugesetzt wird, unlösliches 2-fach-salzsaures Platinopikolin oder Körner bildend, welche eine Doppelverbindung dieses und des angewandten Salzes sind, also $C^{12}NH^7,HCl,PtCl^2 + C^{12}NH^5Pt,2HCl$. Anderson (*Ann. Pharm.* 96, 203).

* Aethyl- oder Vinepikolin (V, 724).

$C^{16}NH^{11} = C^{12}NH^6(C^4H^5)$.

Anderson. *Phil. Mag.* (4) 9, 145 und 214; *Ann. Pharm.* 94, 358; *Lieb. Kopp* 1854, 490.

Pikolin wird durch Erhitzen mit 2 Maass Iodvinafer unter Freiwerden von Wärme in krystallisches Hydriod-Vinepikolin verwandelt, welches, wie sein Verhalten gegen Kalilauge und Silberoxyd zeigt, als Iod-Vinepikolinammonium zu betrachten ist. Seine wässrige Lösung scheidet mit Silberoxyd Iodsilber ab, und erzeugt *wässriges Vinepikolin* als farblose, stark alkalische, ätzend schmeckende Flüssigkeit, welche sich beim Verdunsten im Vacuum, beim Kochen oder beim Zusammenbringen mit Silberoxyd violett und tief roth färbt, dabei Aethylamin und eine nicht flüchtige amorphe, in Wasser lösliche Base bildet. — Das wässrige Vinepikolin verschluckt Kohlensäure, es fällt Thonerdesalze und löst, wenn überschüssig, das Thonerdehydrat, zerlegt Chlorquecksilber unter Ausscheidung von Oxyd und andere Metallsalze nach Art der Kalilauge.

Hydriod-Vinepikolin. — Aus Aetherweingeist umzukrystallisiren. Silberglänzende Tafeln, welche unter 100° zum Oel schmelzen. Löst sich leicht in Wasser, durch viel Kali als krystallisch erstarrendes Oel unverändert fällbar. Löst sich in Weingeist, weniger in Aether.

			Anderson.
16 C	96	38,70	38,57
N	14	5,67	5,61
12 H	12	4,83	4,93
I	126	50,80	50,89
$C^{16}NH^{12}I$	248	100,00	100,00

Das *Platindoppelsalz* bildet in Wasser leicht lösliche orangerothe Tafeln, deren Lösung sich beim Kochen zersetzt.

			Anderson.
16 C	96	29,33	29,15
N	14	4,31	
12 H	12	3,66	3,76
3 Cl	106,5	32,54	
Pt	98,7	30,16	29,81
$C^{16}NH^{12}Cl,PtCl^2$	327,2	100,00	

Chlorgold-salzsaures Vinepikolin. — Goldgelbe platte Säulen, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und nicht in Weingeist und Aether lösen.

			Anderson.
16 C	96	20,83	20,59
N	14	3,06	
12 H	12	2,60	2,75
4 Cl	142	30,82	
Au	197	42,69	42,73
$C^{16}NH^{12}Cl,AuCl^3$	461	100,00	

* Trichlorpikolin (V, 724).

$C^{12}NCl^3H^4$.

Anderson. *Ann. Pharm.* 105, 343.

Ueberschüssiges Pikolin, welches man in ein mit trocknem Chlor gefülltes Gefäss giesst, verwandelt sich in Krystalle, aus denen Wasser salzsaures Pikolin aufnimmt, salzsaures Trichlorpikolin als weisses amorphes Pulver zurücklassend. Dieses bräunt sich bei 100° unter Verlust von Salzsäure, wird durch Kalilauge gebräunt und zersetzt, auch durch Kochen mit Weingeist, wobei ein stechender Geruch auftritt. Es löst sich nicht in Wasser und Säuren, ausser in conc. Salpetersäure, und löst sich leicht in Weingeist.

	Im Vacuum.		Anderson.
12 C	72	30,90	30,32
N	14	5,02	
5 H	5	2,14	2,20
4 Cl	142	60,94	61,54
$C^{12}NCl^3H^4,HCl$	233	100,00	

* Parapikolin (V, 724).

$C^{24}N^2H^{14} = C^{12}NH^7,C^{12}NH^7$.

Anderson. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 4, 571; *Ann. Pharm.* 105, 345.

Man kocht Pikolin 2 Tage mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ Natrium, wodurch es dunkelbraun und zähe wird, entfernt das überschüssige Natrium durch Auslesen, vermischt und wäscht den Rückstand mit Wasser, welches Natron und Pikolin aufnimmt, und destillirt das am Boden angesammelte Oel im Wasserstoffstrome. Es gehen Wasser, Pikolin und kohlensaures Ammoniak über, welchen Producten bei 193 bis 204° unter dem Siedpunkte abgedunstetes Parapikolin folgt. Es wird durch Rectificiren im Wasserstoffstrome gereinigt.

Blassgelbes Oel von der Dicke fetten Oels, 1,077 spec. Gewicht. Kocht unter einiger Zersetzung bei 260 bis 315°. Riecht brenzlich, lang anhaftend, verschieden von Pikolin, und ähnlich den hoch siedenden Antheilen des Dippelsöls. Reagirt alkalisch. — Färbt sich an der Luft braun.

			Anderson. Mittel.
24 C	144	77,42	77,89
N	28	15,05	
14 H	14	7,53	7,90
$C^{24}N^2H^{14}$	186	100,00	

Also isomer oder polymer mit Pikolin.

Löst sich nicht in *Wasser*. Die *Salze* sind meist unkrystallisirbar, so das *salzsaure* und *schwefelsaure* Salz. — Die *salpetersaure* Lösung lässt einen allmählich zu Nadeln erstarrenden Syrup. — Aus *Kupfervitriol* fällt Parapikolin smaragdgrünen Niederschlag, dessen grüne Lösung in Salzsäure ein Doppelsalz hält. Auch mit *Chlorquecksilber* und *Chlorgold* werden unlösliche Doppelsalze erhalten.

Chlorplatin-salzsaures Parapikolin. — $C^{24}N^2H^{14},2HCl + 2PtCl^2$. Wird als blassgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver erhalten, welches 32,59 Proc. Platin hält (Rechn. = 32,98 Proc. Pt).

Parapikolin mischt sich mit *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Stammkern $C^{12}H^8$.

* Sorbinsäure und Parasorbinsäure (V, 785).

$C^{12}H^8O^4 = C^{12}H^8,O^4$.

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 110, 129; *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 43; *Répert. chim. pure* 1, 307; *Lieb. Kopp* 1859, 321.

Verschieden von Pelouze's Sorbinsäure (VII, 779).

Bildung und Darstellung. Bei Darstellung von äpfelsaurem Kalk aus unreifen Vogelbeeren erhält man durch anhaltendes Kochen des

Saftes mit zur Sättigung ungenügender Kalkmilch (nach V, 339,7) einerseits äpfelsauren Kalk, andererseits eine Flüssigkeit, welche beim Destilliren für sich und mehr noch nach Zusatz von Schwefelsäure Parasorbinsäure oder Vogelbeeröl in Wasser gelöst übergehen lässt. Indem man das Destillat mit kohlensaurem Natron verdunstet, das Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das sich abscheidende Oel abhebt und den Rest mit Aether auszieht, wird die Parasorbinsäure als wasserhelles Oel erhalten. Sie geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Kalihydrat auf 100°, beim Erwärmen mit Vitriolöl oder bei längerem Kochen mit starker Salzsäure ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung in Sorbinsäure über.

a. *Parasorbinsäure.* — Wasserhelles Oel von Gewürzgeruch, im conc. Zustande als Dampf widrig, fast betäubend riechend. Spec. Gew. bei 15° = 1,068; Siedpunkt = 221° bei 0,755 M. Druck. Reagirt sauer. — Lässt beim Destilliren auch im Wasserstoffstrome jedes Mal etwas gelbes Harz. Verharzt und färbt sich an der Luft oder beim Aufbewahren. — Löst sich etwas in Wasser, in wässrigem Ammoniak, wässrigen Alkalien und Erdalkalien, in kohlensauren Alkalien ohne die Kohlensäure auszutreiben. Diese Lösungen lassen amorphe harzige Rückstände, sie werden auch nach einigem Kochen durch Säuren unter Ausscheidung des unveränderten Oels zersetzt. Aus dem Ammoniaksalze fällt Silbersalpeter das Silbersalz, $C^{12}H^{7}AgO^{4}$, als weisse Gallerte mit 49,05 Proc. Silber (Rechn. = 49,31 Proc. Ag). — Die Säure mischt sich mit Weingeist und Aether.

			Hofmann. Mittel.
12 C	72	64,28	64,14
8 H	8	7,14	7,22
4 O	32	28,58	28,64
$C^{12}H^{8}O^{4}$	112	100,00	100,00

b. *Sorbinsäure.* — Man erhitzt Parasorbinsäure einige Stunden mit festem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, scheidet die Säure aus dem Kalisalz und lässt aus kochendem Weingeist von 33 Proc. krystallisiren. — Lange weisse Nadeln, welche bei 134°5 schmelzen und in der Kälte langsam erstarren. Verdampft ohne Zersetzung. Geruchlos.

			Hofmann. Mittel.
12 C	72	64,28	64,38
8 H	8	7,14	7,19
4 O	32	28,58	28,43
$C^{12}H^{8}O^{4}$	112	100,00	100,00

Die Säure lässt beim Destilliren mit Barythydrat einen flüssigen Kohlenwasserstoff entweichen und kohlensauren Baryt zurück. — Sie wird durch Fünffachchlorphosphor in *Chlorsorbyl*, $C^{12}H^{7}O^{2},Cl$,

verwandelt. — Sie löst sich kaum in kaltem und etwas in kochendem Wasser, zersetzt die kohlensauren Salze und bildet mit den Basen krystallisirbare Salze.

Das *Ammoniaksalz* wird in langen leicht löslichen Nadeln erhalten, welche an der Luft Ammoniak verlieren. — Die sehr leicht löslichen Salze der *Alkalien* krystallisiren schwierig.

Sorbinsaurer Baryt. — Aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Baryt. — Silberglänzende Schuppen, welche sich in kochendem Wasser kaum reichlicher als in kaltem lösen, aber nach Zusatz von Weingeist beim Erkalten krystallisiren.

	Krystalle.		Hofmann.
12 C	72	40,11	40,37
7 H	7	3,95	4,02
Ba	68,5	38,16	37,89
4 O	32	17,78	17,72
$C^{12}H^7BaO^4$	179,5	100,00	100,00

Das wässrige Ammoniaksalz fällt *Chlorbarium*, *Chlorstrontium* und *Chlormagnesium* nicht. Es fällt aus *Chlorcalcium* weissen krystallischen Niederschlag, auch wird durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in der wässrigen Säure das Kalksalz, $C^{12}H^7CaO^4$, mit 15,05 Proc. Calcium (Rechn. = 15,26 Proc. Ca) erhalten.

Beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit kalter *Alaunlösung* wird Sorbinsäure abgeschieden, aber beim Kochen entsteht ein in Aether unlöslicher Niederschlag, wohl von sorbinsaurer Alaunerde. So verhält sich auch *Chromalaun*. Das Ammoniaksalz fällt *Bleizucker* und viele andere Metallsalze, nicht aber schwefelsaures *Kobaltoxydul*.

Sorbinsaures Silberoxyd. — Weisser kaum krystallischer Niederschlag, aus dem Ammoniaksalz durch Silbersalpeter fällbar.

			Hofmann.
12 C	72	32,88	32,48
7 H	7	3,19	3,19
Ag	108	49,31	49,03
4 O	32	14,62	15,30
$C^{12}H^7AgO^4$	219	100,00	100,00

Sorbinsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sorbinvinester. — Aus Chlorsorbyl und Weingeist, oder durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Säure zu erhalten. — Farblose leichte Flüssigkeit von angenehmem Gewürzgeruch. Siedpunkt 195°5.

			Hofmann.
16 C	96	68,57	68,21
12 H	12	8,57	8,55
4 O	32	22,86	23,24
$C^4H^5O,C^{12}H^7O^3$	130	100,00	100,00

Sorbamid. — Aus Chlorsorbyl und trocknem kohlensauren Ammoniak, oder aus dem Vinester durch nicht zu langes Erhitzen

mit wässrigem Ammoniak auf 120°. — Weisse leicht schmelzbare Nadeln, welche sich in Wasser und Weingeist lösen.

				Hofmann.
12	C	72	64,86	64,55
	N	14	12,61	
9	H	9	8,10	7,84
2	O	16	14,43	
$C^{12}NH^9O^2$		111	100,00	

Sauerstoffkern $C^{12}H^4O^4$.

Komensäure (V, 787). — $C^{12}H^4O^{10} = C^{12}H^4O^4,O^6$. Wird durch Chlorjod in Iodomekon (*Suppl.* 1011) verwandelt. Brown (*Ann. Pharm.* 92, 325).

Weinkomensäure (V, 793). — $C^{16}H^8O^{10} = C^4H^6O^2,C^{12}H^2O^8$. Bildet sich beim Erhitzen von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Iodvinafer und Weingeist auf 100°, rascher auf 175°. Chlormylafer statt des Iodvinafers angewandt, erzeugt dasselbe Product, keine Amylkomensäure. Die entstehenden Nadeln sind durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser von gleichzeitig gebildeten Körnern zu trennen. How (*Edinb. new Phil. Journ. new Ser.* 1, 212).

Sauerstoffchlorkern $C^{12}ClH^3O^4$ und *Bromkern* $C^{12}BrH^3O^4$.

Chlorkomensäure (V, 794). $C^{12}ClH^3O^4,O^6$. — Leitet man Chlorgas durch wässriges halb-mekonsaures Ammoniak (VI, 337), so scheiden sich Krystalle von einfach-mekonsaurem Salz, später auch lange Nadeln von Chlorkomensäure aus. H. How (*Ann. Pharm.* 83, 356).

Bromkomensäure (V, 795). $C^{12}BrH^3O^4,O^6$. — Gepulverte Mekonsäure löst sich unter Entweichen von Kohlensäure in Bromwasser und scheidet beim Stehen der Lösung schöne Säulen von Bromkomensäure aus. How.

Sauerstoffchlorkern $C^{12}Cl^2H^4O^2$.

* Bichlormuconsäure (V, 795).

$C^{12}Cl^2H^4O^8 = C^{12}Cl^2H^4O^2,O^6$.

Lies-Bodart. *Compt. rend.* 43, 391; *Ann. Pharm.* 100, 325; *Lieb. Kopp* 1856, 456.

F. Bode. *Ann. Pharm.* 132, 95; *Lieb. Kopp* 1864, 399.

Bildung. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor und Zerlegen der erzeugten Chlorverbindung mit Wasser. Lies-Bodart, Bode.

Man erhitzt ein inniges Gemenge von 1 At. Schleimsäure mit 6 At. Fünffach-Chlorphosphor in der Retorte allmählich auf 120°, wobei das Gemenge schmilzt und Chlorphosphorsäure übergehen lässt; tropft die rückstän-

dige Flüssigkeit in viel Wasser, filtrirt die niederfallende Säure ab und reinigt sie durch Auflösen in wässriger Soda, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure. Indem man die phosphorsäurehaltige Mutterlauge mit Kalkmilch neutralisirt, filtrirt, einengt und mit Salzsäure fällt, wird der Rest, im Ganzen 35 Proc. der Schleimsäure, erhalten. Bode.

Eigenschaften. Feine spitze Nadeln, welche bei 215° noch nicht schmelzen. Die wässrige Lösung reagirt sauer, aber schmeckt kaum.

			Lies-Bodart.
12 C	72	34,15	33,88
2 Cl	71	33,61	34,05
4 H	4	1,89	1,97
8 O	64	30,35	30,10
$C^{12}Cl^2H^4O^8$	211	100,00	100,00

Wird durch Behandeln mit *Wasser* und *Natriumamalgam*, oder mit *Zink* und *Salzsäure* zu Muconsäure reducirt, auch Erhitzen mit Zink allein auf 140° erzeugt muconsaures und bichlormuconsaures Zinkoxyd. Bode.

Löst sich in 19 Th. kochendem *Wasser*, viel weniger in Wasser von 90°. Bode.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in Säulen, weniger löslich in Wasser als die Salze der *Alkalien*. — Das *Barytsalz* krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in graden rectangulären Tafeln, das *Kalksalz* (in optisch inactiven Warzen, Lies-Bodart), bei freiwilligem Verdunsten in büschelförmig vereinigten Säulen; durch Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser wird die Säure nicht verändert. — Das *Zinksalz*, durch Fällung als schwerer krystallischer Niederschlag zu erhalten, bedarf 270 Th. kaltes und kaum weniger kochendes Wasser zur Lösung, beim Kochen der Säure mit Wasser und Zinkoxyd wird ein unlösliches basisches Salz erzeugt. — Die wässrige Säure und ihr Ammoniaksalz fällen *Eisenchlorid* röthlich, das Natronsalz fällt aus *Kupfervitriol* blassgrünes Krystallpulver, das *Bleisalz* ist unlöslich. Saure Salze der Säure werden nicht erhalten. Bode.

Silbersalz. — Die wässrige Säure und ihr Ammoniaksalz fällen Silbersalpeter noch bei grosser Verdünnung. Bode.

	Silbersalz.		Lies-Bodart.
12 C	72	16,96	16,79
2 Cl	71	16,70	16,64
2 H	2	0,47	0,51
8 O	64	15,07	15,39
2 Ag	216	50,80	50,70
$C^{12}Cl^2H^2Ag^2O^8$	425	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist*, weniger in *Aether*.

* Bichlormuconvinester (V, 795).

$C^{20}Cl^2H^{12}O^8 = 2C^4H^5O,C^{12}Cl^2H^2O^6$.

Bildet sich beim Auflösen von Chlorbichlormuconyl in Weingeist und krystallisirt beim Verdunsten in langen Säulen und Tafeln. Wichelhaus (*Ann. Pharm.* 135, 251). F. Bode (*Ann. Pharm.* 132, 95) erhielt den Ester als in Wasser untersinkendes Oel.

			Wichelhaus.
20 C	120	44,94	44,83
12 H	12	4,49	4,57
2 Cl	71	26,51	26,86
8 O	64	24,06	23,74
$2C^4H^5O,C^{12}Cl^2H^2O^6$	267	100,00	100,00

* Chlorbichlormuconyl (V, 795).

$C^{12}Cl^4H^2O^4 = C^{12}Cl^2H^2O^4,Cl^2$.

Wichelhaus. *Ann. Pharm.* 135, 248; *Lieb. Kopp* 1865, 396.

Erwärmt man 1 At. Schleimsäure mit 6 At. Fünffachchlorphosphor, bis die meiste Chlorphosphorsäure übergegangen ist und erkältet, so bilden sich Krystalle von Chlorbichlormuconyl, welche man durch Auflösen in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, Filtriren der Lösung bei Abschluss feuchter Luft und Erkälten der Lösung reinigt. Es sind schöne isolirte Krystalle mit octaëdrischen Endflächen, anscheinend des quadratischen Systems, welche an feuchter Luft trübe werden und sich mit Wasser in Salzsäure und Bichlormuconsäure zerlegen. Sie bilden mit festem kohlensauren Ammoniak ein weisses unlösliches Pulver, wohl Bichlormuconamid, mit Weingeist Bichlormuconvinester.

			Wichelhaus.
12 C	72	29,03	29,00
2 H	2	0,80	0,90
4 Cl	142	75,26	57,76
4 O	32	12,91	12,34
$C^{12}H^2Cl^2O^4,Cl^2$	248	100,00	100,00

Sauerstoffstickstoffkern $C^{12}NH^5O^2$.

Komenaminsäure (V, 796). — $C^{12}NH^5O^2,O^6$. Bildet sich bei längerem Erhitzen von conc. wässrigem halb-mekonsauren Ammoniak und wird aus der erkalteten Lösung durch Salzsäure gefällt. How (*Ann. Pharm.* 83, 353). Vergl. VI, 336, 9. — Durch Einleiten von Salzsäure in weingeistige Komenaminsäure, oder durch Erhitzen von Komenaminsäure mit Weingeist und Iodvinafer werden Verbindungen des Komenaminvinesters erhalten. How (*Edinb. new Phil. Journ. new Ser.* 1, 221).

* Komenaminvinester (V, 798).

$C^{16}NH^9O^8 = C^4H^5O,C^{12}NH^4O^7$.

J. How. *Edinb. new Philos. Journ. new Ser.* 1, 221; *Pharm. Centr.* 1855, 369; *Lieb. Kopp* 1855, 495.

Komenamethan. Wird aus der wässrigen salzsauren Verbindung durch Silberoxyd oder durch Ammoniak geschieden.

Lange farblose Nadeln, welche bei 100° 9,04 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 8,95 Proc. HO) verlieren. Neutral. Schmilzt über 205° zur gelben Flüssigkeit und gesteht krystallisch.

		Bei 100°.		How.
16	C	96	52,45	52,37
	N	14	7,64	
9	H	9	4,91	5,26
8	O	64	35,00	
$C^4H^5O,C^{12}NH^4O^7$		183	100,00	

Wird durch kaltes *Ammoniak* nicht verändert, auch nicht durch Erhitzen mit Ammoniak und Weingeist auf 100°, ausser bei Gegenwart von Wasser, wo komenaminsaures Ammoniak gebildet wird. — *Salpetersäure* erzeugt oxalsaures Ammoniak.

Löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem *Wasser*, sehr leicht in *Säuren*.

Salzsaurer Komenaminvinester. — Behandelt man in absolutem Weingeist vertheilte Komenaminsäure mit Salzsäuregas und verdunstet die entstehende Lösung bei 100°, so bleibt ein später fest werdendes Oel, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Komenaminsäure zerlegt, aus der Lösung in kaltem Weingeist oder Aether werden lange strahlige seidenglänzende Nadeln von salzsaurem Komenaminvinester erhalten, neben Vitriolöl und Kalistücken im Vacuum zu trocknen. Sie werden durch Alkalien in der Kälte zersetzt.

		Im Vacuum.		How. Mittel.
16	C	96	40,42	40,42
	N	14	5,89	6,08
12	H	12	5,05	5,01
10	O	80	33,70	33,77
	Cl	35,5	14,94	14,72
$C^4H^5O,C^{12}NH^4O^7,HCl + 2Aq$		237,5	100,00	100,00

Hydriod-Komenaminvinester. — Durch Erhitzen von Komenaminsäure mit Weingeist und Iodvinafer auf 150° werden 2 Schichten gebildet, deren untere beim Verdunsten ein gelbes Gummi lässt, welches dann zu gelben Nadeln gesteht. Diese halten nach dem Trocknen im Vacuum 47 Proc. Hydriod, aus ihrer wässrigen Lösung fällt Ammoniak Krystalle, wohl von Komenaminvinester.

Stammkern $C^{12}H^{10}$.

* Hexoylen (V, 798).

$C^{12}H^{10}$.

Caventou. *Compt. rend.* 59, 449; *Ann. Pharm.* 135, 125; *Lieb. Kopp* 1864, 510.
Schorlemmer. *Ann. Pharm.* 139, 244.
Reboul u. Truchot. *Compt. rend.* 65, 73; *Krit. Zeitschr.* 10, 514; *Ann. Pharm.* 144, 246.

Vorkommen und Bildung. 1. Findet sich in dem bei Destillation von Steinkohle oder Bogheadkohle entstehenden flüchtigsten Oel und in dem daraus erhaltenen Benzol. Schorlemmer. — 2. Erhitzt man Monobromhexylen mit conc. weingeistigem Kali auf 150°, so wird unter Austritt von Hydrobrom Hexoylen erzeugt. Caventou.

Farblose Flüssigkeit, welche bei 80 bis 85, Caventou, bei 76 bis 80° siedet. Reboul u. Truchot. Spec. Gew. bei 13° = 0,71, Reboul u. Truchot, Dampfdichte = 2,794 (Rechn. = 2,837). Caventou. — Isomer mit Biallyl (*Suppl.* 555).

Bildet mit *Vitriolöl* ausser Theer mit Hexoylen polymere Kohlenwasserstoffe von über 200° Siedpunkt, gewissen Kohlenwasserstoffen aus Cannelkohle sehr ähnlich. Schorlemmer. — Vereinigt sich mit 2 At. und (nicht ohne Entwicklung von Hydrobrom, Reboul u. Truchot) mit 4 At. *Brom*, die letztere Verbindung, *Vierfach-Bromhexoylen*, $C^{12}H^{10}Br^4$, ist nach Reboul u. Truchot flüssig, sie bildet nach Schorlemmer farblose Krystalle, nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zolllange weisse Nadeln von 112° Schmelzpunkt, 318° corr. Siedpunkt, mit 79,64 Proc. Brom (Rechn. = 79,60 Proc. Br).

Valerol (V, 798). $C^{12}H^{10},O^2$. — Wie bereits VII, 290 beim Valeren angegeben, ist nach Pierlot (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 291) ein Valerol im Sinne Gerhardt's, das ist eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche an der Luft oder mit schmelzendem Kalihydrat Baldriansäure bildet, nicht im Baldrianöl vorhanden; dagegen erhielt Pierlot aus Baldrianöl durch gebrochene Destillation und Rectificiren über Kalihydrat Krystalle von Baldriancampher, denen er die Formel $C^{24}H^{20}O^2$ beilegt. Uebrigens sind Pierlot's Angaben theilweis unverständlich, insbesondere bleibt zweifelhaft, ob er Gerhardt's Valerol im unveränderten Baldrianöl oder in dem über Kalihydrat rectificirten Oel suchte. Kr.

* Aethylcrotonsäure (V, 799).

$C^{12}H^{10}O^4 = C^{12}H^{10},O^4$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 4; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Die durch Zerlegen von Aethylcrotonsäurevinester mit weingeistigem Kali erhaltene Lösung von äthylcrotonsaurem Kali lässt, wenn sie nach dem Verjagen des Weingeists mit verdünnter Schwefel-

säure destillirt wird, Aethylcrotonsäure als krystallisch erstarrendes Oel übergehen. Frankland u. Duppa. Erhitzt man Biäthoxalvinester mit 3 Maass rauchender Salzsäure 9 Stunden auf 150°, so wird ausser Chlorvinafer, Kohlensäure und Biäthylaceton Aethylcrotonsäure gebildet. Geuther u. B. Wackenroder (*Chem. Centr.* 1867, 913).

Eigenschaften. Grosse glänzende 4-seitige Säulen von eigenthümlichem Geruch. Schmilzt bei 39°5 (41°5, Geuther u. Wackenroder), sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Im festen Zustande schwerer, als Oel leichter als Wasser. Reagirt sauer.

			Frankland u. Duppa.
12 C	72	63,15	62,66
10 H	10	8,77	8,81
4 O	32	28,08	28,53
$C^{12}H^{10}O^4$	114	100,00	100,00

Entwickelt beim Erhitzen mit überschüssigem *Kalihydrat* auf 180° Wasserstoff und zerfällt in Buttersäure und Essigsäure. $C^{12}H^{10}O^4 + 2KHO^2 = C^8H^7KO^4 + C^4H^3KO^4 + 2H$.

Löst sich wenig in Wasser. — Ihre *Salze* verlieren beim Eingen leicht Säure. Das *Kali-*, *Natron-* und *Barytsalz* scheiden sich aus ihren conc. Lösungen als aufschwimmende Seifen. Frankland u. Duppa. Geuther u. Wackenroder erhielten das Barytsalz in schönen leicht löslichen Krystallen, das *Ammoniaksalz* in breiten Nadeln, welche leicht Ammoniak verlieren.

Aethylcrotonsaures Bleioxyd. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch Bleizucker als glänzend weisser Niederschlag gefällt. Löst sich nicht in Wasser.

			Frankland u. Duppa.
12 C	72	33,26	32,93
9 H	9	4,16	4,29
4 O	32	14,78	15,58
Pb	103,5	47,80	47,20
$C^{12}H^9PbO^4$	216,5	100,00	100,00

Aethylcrotonsaures Kupferoxyd. — Aus dem Ammoniaksalz durch Kupfervitriol als grünblauer Niederschlag fällbar. Verliert leicht Säure.

	Im Vacuum.		Frankland u. Duppa.
12 C	72	49,74	48,63
9 H	9	6,22	6,36
4 O	32	22,11	23,60
Cu	31,8	21,93	21,41
$C^{12}H^9CuO^4$	144,8	100,00	100,00

Aethylcrotonsaures Silberoxyd. — Weisser krystallischer Niederschlag, welcher aus Wasser in kleinen Schuppen anschiesst. Verliert beim Kochen oder Verdunsten der wässrigen Lösung Säure.

	Im Vacuum.	Frankland u. Duppa.	
12 C	72	32,58	32,52
9 H	9	4,07	4,05
4 O	32	14,48	14,50
Ag	108	48,87	48,93
$C^{12}H^{9}AgO^{4}$	221	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Aethylcrotonvinester (V, 799).

$C^{16}H^{14}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{9}O^{3}$.

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 1; *Krit. Zeitschr.* 1865, 484; *Ann. Chim. Phys.* (4) 5, 502; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Bildung. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor auf Biäthoxalvinester. $3(C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{11}O^{5}) + PCl^{3} = 3(C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{9}O^{3}) + PH^{3}O^{6} + 3HCl$.

Darstellung. Man tropft Dreifach-Chlorphosphor in Biäthoxalvinester, wobei unter Wärmeentwicklung Salzsäure entweicht, erhitzt das Gemenge am Rückflusskühler einige Stunden, destillirt und vermischt das Destillat mit Wasser. Die ausgeschiedene Aetherschicht ist durch Waschen und Rectificiren zu reinigen.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, Geruch nach Pfeffermünzöl und nach Pilzen. Spec. Gew. = 0,9203 bei 13°; Siedpunkt 165°; Dampfdichte = 4,83 (Rechn. = 4,90).

		Frankland u. Duppa.	
16 C	96	67,60	67,02
14 H	14	9,86	9,82
4 O	32	22,54	23,16
$C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{9}O^{3}$	142	100,00	100,00

Wird durch Kochen mit weingeistigem *Kali* in äthylcrotonsaures Salz und Weingeist zersetzt. — Löst sich kaum in *Wasser*, nach allen Verhältnissen in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{12}H^{8}O^{2}$.

Guajaksäure (V, 799). — $C^{12}H^{8}O^{2},O^{4}$. S. VII, 1676.

* Muconsäure (V, 800).

$C^{12}H^{8}O^{8} = C^{12}H^{8}O^{2},O^{6}$.

F. Bode. *Ann. Pharm.* 132, 95; *Lieb. Kopp* 1864, 399.

Bildet sich aus Bichlormuconsäure beim Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam, mit Zink und verdünnter Salzsäure, oder beim Erhitzen mit Zink auf 140°. Die erzeugte Säure krystallisirt aus der salzsauren Lösung beim Erkalten, aus der alkalischen wird sie

durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhalten.

Zolllange weisse, häufig sternförmig geordnete schöne Säulen, welche bei 195° schmelzen, bei 185° gestehen und sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100° bräunen. Die wässrige Lösung schmeckt stark sauer.

	Krystalle.		Bode. Mittel.	
12 C	72	50,00	49,90	49,99
8 H	8	5,55	5,72	5,79
8 O	64	44,45	44,38	44,22
$C^{12}H^8O^8$	144	100,00	100,00	100,00

Löst sich in 110 Th. *Wasser* von 16°, leicht in kochendem. Die *Salze* sind meist leicht löslich, amorph oder undeutlich krystallisirend.

Zinksalz. — Scheidet sich aus der leicht erfolgenden Lösung in heissem Wasser beim Erkalten als weisser amorpher Niederschlag, welcher bei 100° kein Wasser verliert.

	Bei 100°.		Bode.
12 C	72	34,79	34,54
6 H	6	2,89	2,86
2 ZnO	81	39,13	38,91
6 O	48	23,19	23,69
$C^{12}H^6Zn^2O^8$	207	100,00	100,00

Das *Kadmiumoxydsalz* ist ein unkrystallisirbarer Syrup, das *Bleisalz* scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten als Niederschlag. Das Ammoniaksalz, nicht die wässrige Säure, fällt *Eisenchlorid* röthlich und conc. *Silberlösung* weiss.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in *Aether*. Ihr leicht entstehender *Vinester* ist ein farbloses riechendes schweres Oel.

Sauerstoffkern $C^{12}H^6O^4$.

Akonitsäure (V, 804).

$C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^6O^4,O^8$.

Vorkommen. Im Kraut von *Dephinium Consolida*, Wicke (*Ann. Pharm.* 90, 98), von *Achillea Millefolium* (VII, 2169). Hlasiwetz. Nach Bastick (*N. J. Pharm.* 23, 208) im *Helleborus niger.*

Bildung. Citronsäure wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure oder durch sehr anhaltendes Kochen mit Wasser theilweis in Akonitsäure verwandelt. Dessaignes (*Compt. rend.* 42, 494 und 524. — *Par. Soc. Bull.* 5, 356). Sie wird durch Hydriodsäure theils zu Akonitsäure, theils unter Bildung von Kohlensäure zu Citrakonsäure. Kämmerer (*Ann. Pharm.* 139, 269). Die aus Fünffach-Chlorphosphor und Citronsäure entstehende Oxychlorcitronsäure zerfällt beim Erhitzen in Akonitsäure und Salzsäure. Pebal (*Ann. Pharm.* 98, 71).

Farblose vierseitige Blättchen. Pebal. — Zerfällt beim Erhitzen mit *Wasser* auf 180° in Kohlensäure und Itakonsäure. Pebal. — Wird durch *Natriumamalgam* in Tricarballylsäure verwandelt. Dessaignes (*Compt. rend.* 55, 510). Wichelhaus (*Ann. Pharm.* 132, 61). — Wird durch conc. *Salpetersäure* unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt. Dessaignes. — Conc. stark alkalisches akonitsaures Kali entwickelt bei der *Electrolyse* Sauerstoff, Kohlenoxyd und etwas Acetylen. Berthelot (*Par. Soc. Bull.* (2) 9, 26). — Akonitsaurer Kalk geht bei der durch Caseïn eingeleiteten *Gährung* in Bernsteinsäure über. Dessaignes (*Compt. rend.* 31, 432. — *N. J. Pharm.* 32, 50).

Durch Erhitzen von Akonitsäure mit *Anilin* wird Akonitobianil, ($C^{36}N^2H^{14}O^6 = 2C^{12}NH^7 + C^{12}H^6O^{12} - 6HO$) erhalten, Akonitomonanilsäure, ($C^{24}NH^9O^8 = C^{12}NH^7 + C^{12}H^6O^{12} - 4HO$) bildet sich beim Vermischen von Citromonanilsäure mit Chlorphosphor und Zerlegen des Products mit Wasser. Pebal (*Ann. Pharm.* 98, 79).

Akonitsäure löst sich in 5,37 Th. *Wasser* von 13°. Die wässrige Säure fällt nicht *Chlorbarium*, *Chlorcalcium*, nicht die salpetersauren Salze von *Kupferoxyd* und *Quecksilberoxyd*, sie fällt *Chlorzink* und *salpetersaures Quecksilberoxydul*. Ihr halbsaures Ammoniaksalz fällt *Eisenchlorid*, nicht aber das einfach-saure Salz und nicht die wässrige Säure. Dessaignes. Die wässrige Säure verhält sich wie Tricarballylsäure gegen Eisenoxydsalze. Wichelhaus.

Akonitsaures Bleioxyd (V, 808). — *Basisch.* — Durch Eintropfen von akonitsaurem Ammoniak in kochenden überschüssigen Bleiessig und längeres Kochen. Amorph, löst sich in Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure. Verliert zwischen 100 und 150° 3,8 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 3,7 Proc. HO). Otto (*Ann. Pharm.* 127, 180).

		Bei 150°.		Otto.
12	C	72	10,18	9,8
3	H	3	0,42	0,6
5	Pb	520	73,55	73,35
14	O	112	15,85	16,25
$C^{12}H^3Pb^3O^{12} + 2PbO$		707	100,00	100,00

* Acekonitsäure (V, 809).

Baeyer. *Ann. Pharm.* 135, 306; Vorläufig: *Krit. Zeitschr.* 7, 712; *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 193; *Lieb. Kopp* 1864, 397; 1865, 394.

Durch Erhitzen von Monobromessigvinester mit Natrium wird eine braune Masse erhalten, welche beim Destilliren im Vacuum bei etwa 200° ein auf Wasser schwimmendes Oel übergehen lässt, welches 55,3 Proc. C, 7,0 H hält und sich beim Destilliren unter Luftdruck zersetzt. Dieses Oel ist als ein Gemenge von zwei Estern, dem Acekonitvinester und dem Citracetvinester zu betrachten, da es bei der Zersetzung mit Barytwasser schwer löslichen acekonitsauren und leicht löslichen citracetsauren Baryt bildet.

Acekonitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln, deutlicher ausgebildet als die Krystalle der Akonitsäure. Sie schmilzt beim Erhitzen ohne ein krystallisches Sublimat auszugeben und lässt beim Verbrennen wenig Kohle. — Sie löst sich leicht in *Aether*. — Ihr *Barytsalz* bildet kleine

schwerlösliche alkalisch reagirende Krystalle, die Lösung des *Kalksalzes* trübt sich beim Erwärmen wie die des citronsauren Kalks; die wässrige Säure fällt *Bleizucker* und salpetersaures *Quecksilberoxydul*. Aus ihrem Ammoniaksalz fällt *Silbersalpeter* schweren körnigen Niederschlag.

Silbersalz.			Baeyer.	
12 C	72	14,03	14,42	14,24
5 H	5	0,99	1,06	0,92
3 Ag	324	63,15	63,13	63,80
14 O	112	21,83	21,39	21,04
$C^{12}H^3Ag^3O^{12} + 2Aq$	513	100,00	100,00	100,00

Also wäre Acekonitsäure isomer mit Akonitsäure und wie diese dreibasisch.

Citracetsaurer Baryt bleibt nach dem Auskrystallisiren des acekonitsauren in der Mutterlauge und wird beim Verdunsten nicht ganz rein als Gummi erhalten. Weingeist fällt ihn aus seiner wässrigen Lösung als weisses amorphes Pulver. Das *Bleisalz* wird als amorpher Niederschlag aus dem Ammoniaksalze durch Bleizucker gefällt, das *Silbersalz* ist ein weisser amorpher Niederschlag, welcher sich am Lichte rasch schwärzt. Baeyer.

Barytsalz.			Baeyer.	Bleisalz.			Baeyer.
12 C	72	18,25	19,65	12 C	72	14,36	15,38
5 H	5	1,27	1,92	5 H	5	1,00	1,59
3 Ba	205,5	52,09	48,96	3 Pb	312	62,27	61,01
14 O	112	28,39	29,49	14 O	112	22,37	24,02
$C^{12}H^3Ba^3O^{12} + 2Aq$	394,5	100,00	100,00	$C^{12}H^3Pb^3O^{12} + 2Aq$	501	100,00	100,00

Das Barytsalz verlor beim Erhitzen 5,7 Proc. Wasser.

* Phenakonsäure (V, 809).

$C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^6O^4,O^8$.

L. Carius. *Ann. Pharm.* 142, 149; *Krit. Zeitschr.* 10, 74.

Bildet sich beim Erhitzen von Trichlorphenomalsäure mit überschüssigem Barytwasser. $C^{12}H^7Cl^3O^{10} + 2HO = C^{12}H^6O^{12} + 3HCl$.

Man erwärmt die Lösung von 1 Th. Trichlorphenomalsäure in 20 Th. Wasser mit einer Lösung von 4 Th. Barytkrystallen im Wasserbade, beseitigt überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, engt ein und trennt den zuerst auskrystallisirenden phenakonsauren Baryt von dem in der Mutterlauge bleibenden Chlorbarium. Durch Zerlegen des Barytsalzes mit der richtigen Menge Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats wird die Säure krystallisirt erhalten.

Eigenschaften. Die (wahrscheinlich *einfach-*) *gewässerten* Krystalle sind linienlange Säulen, Nadeln oder breite Blättchen; im feuchten Zustande völlig durchsichtig, werden sie an der Luft rasch matt und verlieren bei 100 bis 130° Wasser, wobei zugleich ein Theil der Säure verdampft. Die verwitterte kreideweisse Säure verändert sich nicht bei 170°, ausser dass ein Theil sublimirt, sie sublimirt gegen 200° völlig in 4- und 6-seitigen langen durchsichtigen Säulen.

Bei 130°.			Carius. Mittel.
12 C	72	41,38	41,20
6 H	6	3,45	3,61
12 O	96	55,17	55,19
$C^{12}H^6O^{12}$	174	100,00	100,00

Isomer mit Akonitsäure.

Zersetzungen. 1. Die Säure lässt bei 220° Wasser und eine krystallisirbare Säure entweichen, wobei der Rückstand verkohlt. — 2. Bildet mit kochender *Salpetersäure* Oxalsäure, ohne eine Nitroverbindung zu erzeugen. — 3. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen mit *Silbersalpeter* etwas Metall ab.

Die Säure ist *dreibasisch* und bildet 3 Reihen von Salzen, von Doppelsalzen wurde nur ein Kali-Ammoniaksalz erhalten. Die wässrige Säure fällt die Metallsalze nicht, die durch doppelte Zersetzung ihrer leicht löslichen Salze mit Metallsalzen zu erhaltenden schwerlöslichen Salze sind amorph, wenn man einen Ueberschuss des Metallsalzes, krystallisch, wenn man das phenakonsaure Salz im Ueberschuss anwandte.

Phenakonsaures Ammoniak. — Die mit Ammoniak neutralisirte Säure lässt beim Verdunsten krystallisches saures Salz.

Kalisalze. — Durch Zerlegen des drittelsauren Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali und mit oder ohne Schwefelsäure werden $^1/_3$, $^1/_2$ und 1-fach-saures Kalisalz erhalten, welche Salze sämmtlich in leichtlöslichen wasserhaltigen Säulen anschiessen. — Das *einfach-saure* Salz bildet schöne monoklinoëdrische Säulen und Tafeln, welche bei 110° 8,42 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. für 2 HO = 7,83 Proc.) verlieren. Bräunt sich gegen 130°, schmilzt bei etwa 200°, giebt Dämpfe von Essigsäuregeruch ohne Benzol aus und verkohlt.

		Getrocknet.		Carius.
12	C	72	33,93	33,55
5	H	5	2,36	2,57
	K	39,1	18,48	18,92
12	O	96	45,23	44,96
$C^{12}H^{5}KO^{12}$		212,1	100,00	100,00

Neutralisirt man das einfach-saure Kalisalz mit Ammoniak und verdunstet, so werden Krystalle erhalten, welche das *Kali-Ammoniaksalz* $C^{12}H^{4}K(NH^{4})O^{12} + 2Aq$ zu sein scheinen.

Phenakonsaurer Baryt. — Drittel. — Schöne perlglänzende Tafeln oder Blättchen, auch Säulen oder Körner mit abweichendem Wassergehalt. — Die ersteren Krystalle verlieren zwischen 100 und 150° 8,69 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 8,72 Proc. HO); sie lösen sich in $103^1/_2$ Th. Wasser von 17°, wenig mehr in heissem.

	Bei 150°.			Carius.	Tafeln oder Blättchen.			Carius.
12 C	72	19,12	18,99		12 C	72	17,46	17,30
3 H	3	0,80	1,00		7 H	7	1,70	1,77
3 Ba	205,5	54,59	54,31		3 Ba	205,5	49,81	
12 O	96	25,49	25,70		16 O	128	31,03	
$C^{12}H^{3}Ba^{3}O^{12}$	376,5	100,00	100,00		+ 4Aq	412,5	100,00	

Kalksalz. — $C^{12}H^{3}Ca^{3}O^{12} + 4Aq$. — Aus der Säure und kohlensaurem Kalk. Schöne perlglänzende Tafeln und Blättchen, auch aufgewachsene vierseitige Säulen. Verliert sein Krystallwasser bei 150°. Löst sich leichter als das Barytsalz in Wasser, nicht in Weingeist.

	Neben Vitriolöl.		Carius.
$C^{12}H^3O^{12}$	171	64,04	
3 Ca	60	22,48	22,68
4 HO	36	13,48	13,16
$C^{12}H^3Ca^3O^{12}+4Aq$	267	100,00	

Auch bemerkte Carius ein Kalksalz mit 23,2 Proc. = 8 At. Wasser.

Phenakonsaures Bleioxyd. — Versetzt man das wässrige Kalksalz mit nicht ganz der Hälfte der zur vollständigen Zerlegung nöthigen Menge Bleizucker, so krystallisiren glänzende schief rhombische Tafeln und Säulen, welche bei 120° Wasser verlieren. Ueberschüssiger Bleizucker fällt aus phenakonsaurem Kalk amorphen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit, welche überschüssigen Bleizucker hält, leicht auflöst, beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zur Gallerte.

	Getrocknet.		Carius.
12 C	72	14,96	14,82
3 H	3	0,62	0,84
3 Pb	310,5	64,51	64,04
12 O	96	19,91	20,30
$C^{12}H^3Pb^3O^{12}$	481,5	100,00	100,00

Aus löslichen phenakonsauren Salzen fällt *salzsaures Eisenoxyd* braungelben Niederschlag, welcher an Ammoniak seine Säure abgiebt.

Phenakonsaures Kupferoxyd. — a. Durch Verdampfen von phenakonsaurem Kali mit essigsaurem Kupferoxyd wurden ein Mal schöne blaue Tafeln, $C^{12}H^3Cu^3O^{12}+2Aq$, erhalten, sehr schwerlöslich in Wasser. — b. Kocht man Phenakonsäure mit Kupferoxydhydrat oder zerlegt phenakonsauren Baryt mit Kupfervitriol, so werden tief grüne Lösungen erhalten, welche beim Einengen in der Wärme ein grünes undeutlich krystallisches Pulver abscheiden. Es hält neben Vitriolöl 32,13 Proc. Kupfer und verliert bei 130° 11,16 Proc. Wasser, ist also $C^{12}H^3Cu^3O^{12}+4Aq$ (Rechn. = 31,49 Proc. Cu, 11,93 Proc. HO). — c. Das Filtrat von b lässt beim Verdunsten ein grünes Gummi, aus welchem durch Vermischen mit Weingeist und Ausziehen des Niederschlages mit heissem Wasser unlösliche tief grüne Körner erhalten werden, bei 130° 42,08 Proc. Kupfer haltend (Rechn. für $C^{12}H^2Cu^4O^{12}$ = 42,48 Proc. Cu).

Phenakonsaures Silberoxyd. — Das durch doppelte Zersetzung erhaltene Salz bildet mikroskopische Tafeln und Säulen, welche bei 90° Wasser verlieren und sich bei stärkerem Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser schwärzen. Löst sich reichlich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure und in wässriger Phenakonsäure. Hält neben Vitriolöl 63,49 Proc., bei 90° 65,35 Proc. Silber, den Formeln $C^{12}H^3Ag^3O^{12}+2Aq$ und $C^{12}H^3Ag^3O^{12}$ entsprechend (Rechn. = 63,16 und 65,45 Proc. Ag).

Phenakonsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether*. — Ihr *Vinester*, $3C^4H^5O, C^{12}H^3O^9$, aus dem Silbersalz und Iodvinafer leicht zu erhalten, ist ein schwach riechendes unzersetzt destillirbares Oel.

Stammkern $C^{12}H^{12}$.

* Hexylen oder Caproylen (V, 810)

$C^{12}H^{12}$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 27.
Erlenmeyer u. Wanklyn. *Ann. Pharm.* 135, 141.
Wurtz. *Par. Soc. Bull.* 5, 300. — *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 180.
Carius. *Ann. Pharm.* 136, 71 und 333.

Betahexylen von Erlenmeyer u. Wanklyn, *Caprolen* von Carius. Die hier als Hexylen beschriebenen Verbindungen sind ohne Zweifel noch in mehrere isomere zu sondern.

Vorkommen. Im Destillat der Bogheadkohle. Williams (*Ann. Pharm.* 108, 384).

Bildung. S. auch Iodbetahexylafer. 1. Aus Petroleum dargestellter Chlorhexylafer bildet beim Erhitzen mit weingeistigem Kali Hexylen und Aethylhexyläther. Pelouze u. Cahours. Schorlemmer. Auch beim Erhitzen mit essigsaurem Natron tritt neben Essighexylester Hexylen auf. Berthelot (*Compt. rend.* 56, 700; *Ann. Pharm.* 127, 74). — 2. Bei vielen Zersetzungen von Betahexylverbindungen, so beim Erhitzen von Iodbetahexylafer mit weingeistigem Kali, feuchtem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder oxalsaurem Silberoxyd. Erlenmeyer u. Wanklyn. — 3. Beim Erhitzen von Mylalkohol mit Chlorzink (*Suppl.* 1043) neben vielen anderen Producten. Wurtz.

4. Aus Einfach-Hydriod-Biallyl beim Zerlegen mit feuchtem Silberoxyd neben anderen Producten, aus Zweifach-Hydriod-Biallyl (*Suppl.* 557) neben wenig Biallyl beim Erhitzen mit Zinnatrium. Wurtz. Erhitzt man Zweifach-Hydriod-Biallyl mit einer Legirung von 1 Th. Natrium und 2 Th. Zinn und mit Stücken Natrium am Rückflusskühler und destillirt, so geht zwischen 68 und 70° Hexylen über, welches sich mit Hydriodsäure zu einer bei 165 bis 168° siedenden Verbindung, $C^{12}H^{13}I$, vereinigt. Dieses Hexylen vereinigt sich mit Brom heftig zu einer Verbindung, welche sich beim Destilliren theilweis zersetzt und welche mit essigsaurem Silberoxyd zweifach-essigsaures Hexylglycol liefert. Wurtz (*Compt. rend.* 58, 1087; *Ann. Pharm.* 132, 306).

5. Das durch Einwirkung von Chlor auf Hexylwasserstoff zu erhaltende Zweifach-Chlor-Hexylen (*Hexylidenchlorür* von Geibel u. Buff), $C^{12}H^{12}Cl^2$, wird bei 90° durch Natrium heftig angegriffen und meist in Hexylen verwandelt, doch tritt auch entzündliches Gas auf und bleibt Kohle. Dieses Hexylen siedet meist bei 68 bis 71°, zeigt 0,702 spec. Gew. bei 0°, vereinigt sich mit Brom unter Zischen zum farblosen schweren Oel und mit rauchender Salzsäure bei 160° zu Chlorhexylafer von 125 bis 130° Siedpunkt, 0,892 spec. Gew. bei 23°, welcher anscheinend einerlei mit dem von Pelouze u. Cahours ist, und welcher durch essigsaures Blei bei 160° zu Essighexylester wird. Geibel u. H. L. Buff (*Ann. Pharm.* 145, 110).

6. Hexylen bildet einen Bestandtheil der Gase, welche beim Auflösen von Roheisen in Säuren neben Wasserstoff entweichen. Hahn. S. *Suppl.* 573.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche dem Amylen ähnlich riecht. Erlenmeyer u. Wanklyn.

Hexylen aus:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Dampfdichte. (Rechn. = 2,959)	Beobachter.
Bogheadkohle	71°	—	3,02	Williams.
Chlorhexylafer (aus Petroleum)	68 bis 70°	0,709 bei 12°	2,927	Pelouze u. Cahours.
desgleichen	66 bis 69°	—	—	Wurtz.
Iodbetahexylafer	68 bis 70°	—	2,88 bis 2,97	Erlenmeyer u. Wanklyn.
desgleichen	—	0,6986 bei 0°	—	Wurtz.
desgleichen	68 bis 72°	—	2,84	Carius.
Mylalkohol	60 bis 72°	—	2,89 u. 3,05	Wurtz.
Biallyl	68 bis 70°	0,6937 bei 0°	2,989	Wurtz.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.	Wurtz. a.	Wurtz. b.	Carius.
12 C	72	85,71	85,62	85,1	85,5	85,88
12 H	12	14,29	14,41	14,6	14,4	13,87
$C^{12}H^{12}$	84	100,00	100,03	99,7	99,9	99,75

a aus Mylalkohol, b aus Biallyl, Wurtz; aus Trichlorphenose. Carius.

Zersetzungen. 1. Bei der Oxydation von Betahexylen mit einer 5-procentigen Lösung von *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* bei 100° werden Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure gebildet. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 182). — 2. Betahexylen färbt sich beim Vermischen mit *Vitriolöl* rothbraun, erhitzt sich, entwickelt schweflige Säure und wird zum dicken Oel; Vitriolöl, welches mit $^1/_3$ Maass Wasser verdünnt ist, löst in der Kälte sein Maass Betahexylen, welche Lösung bald Betahexylalkohol abscheidet, von dem auch ein Theil neben Betahexylschwefelsäure in Lösung bleibt. Erlenmeyer u. Wanklyn. — 3. Vereinigt sich mit *Brom* zu Zweifach-Brom-Hexylen, mit *Hydriodsäure* bei 165° zu Iodbetahexylafer, sehr langsam mit *Hydrobromsäure.* Erlenmeyer u. Wanklyn. Auch das nach anderen Weisen dargestellte Hexylen vereinigt sich mit Brom; das aus Mylalkohol dargestellte vereinigt sich mit Hydriodsäure, doch zeigt die Iodverbindung einen vom Iodbetahexylafer abweichenden Siedpunkt. Wurtz. — 4. Löst sich beim Eintropfen in erkältete *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew. unter Entwicklung von Salpetergas, welche Lösung, wenn sie nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt wird, nichts abscheidet. Carius.

* Hexylwasserstoff (V, 810).

$C^{12}H^{14} = C^{12}H^{12},H^2$.

Pelouze u. Cahours. *Compt. rend.* 54, 1241; *Ann. Pharm.* 124, 289. — *Compt. rend.* 56, 505; *Ann. Pharm.* 127, 190; Ausführl.: *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 5; *Lieb. Kopp* 1863, 523.

Caproylwasserstoff, *Betahexylwasserstoff.* Es bleibt zu entscheiden, welche der nachstehenden Verbindungen mit einander einerlei und welche nur isomer sind.

Vorkommen. Findet sich reichlich im amerikanischen Petroleum, Pelouze u. Cahours, Ronalds (*Chem. Soc.* (2) 3, 54), sowie im leichten Theeröl aus Cannelkohle und aus Bogheadkohle, aus welcher Williams diese Verbindung als Propyl (*Suppl.* 597) erhielt. Schorlemmer.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Benzol, Indigblau, Biphenyl, auch von Holz oder Holzkohle mit 80 Th. Hydriodsäure von 2,0 spec. Gew. auf 280°; bei Anwendung von Benzol und weniger Hydriodsäure tritt auch Propylwasserstoff auf. Berthelot (*Compt. rend.* 64, 760, 786 und 829; *Krit. Zeitschr.* 10, 310). — 2. Beim Erhitzen von Mylalkohol mit Chlorzink neben vielen anderen Producten. Wurtz. S. *Suppl.* 1043. Man bindet das gleichzeitig übergegangene Hexylen an Hydriodsäure, erhitzt den bei 60 bis 90° siedenden Theil mit Natrium, versetzt noch mit etwas Brom, destillirt, fängt das unter 90° Uebergehende auf, und fractionirt. Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 300).

3. Beim Einwirken von Natrium, Quecksilber im Sonnenlichte, von Zink bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist wird aus Iodbetahexylafer ein Gemenge von Betahexylen und Hexylwasserstoff gebildet. Man behandelt mit Brom oder mit Vitriolöl, wodurch Betahexylen gebunden wird, wäscht das Ungelöste, trocknet und rectificirt. Erlenmeyer u. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 135, 135).

4. Bei der trocknen Destillation von Korksäure, Adipinsäure oder Oenanthylsäure mit Baryt wird ein gelbes Oel erhalten, welches nach dem Rectificiren über Natrium die Zusammensetzung des Hexylwasserstoffs zeigt, aber von Vitriolöl und von Salpetersäure angegriffen wird. Riche (*N. Ann. Chim. Phys.* 59, 432). Das aus Korksäure erhaltene Oel besitzt nach dem Reinigen mit Salpeterschwefelsäure den Geruch und die physikalischen Eigenschaften des aus Petroleum gewonnenen Hexylwasserstoffs. Dale (*Chem. Soc.* (2) 2, 258; *Ann. Pharm.* 132, 243).

Hexylwasserstoff ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Aethergeruch.

Dargestellt aus:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Dampfdichte. (Rechn. = 2,98)	Beobachter.
Bogheadkohle	68°	0,6745 bei 18°	2,96	Williams.
Cannelkohle	68 bis 70°	0,678 bei 15°5	2,98	Schorlemmer.
Albertkohle	59°9	—	—	Warren.
Petroleum	68°	0,669 bei 16°	3,055	Pelouze u. Cah.
Petroleum	61°3	—	—	Warren.
Mylalkohol	60 bis 64°	—	2,84	Wurtz.
Benzol	69°	—	—	Berthelot.
Korksäure	69°5	0,6617 bei 17°5	—	Dale.
Korksäure	78°	0,671 bei 26°	3,17	Riche.
Adipinsäure	65°	—	3,27	Riche.
Oenanthylsäure	56 bis 63°	0,668 bei 0°	2,96 bis 3,06	Riche.
Iodbetahexylafer	68°5 „ 70°	0,6645 bis 0,6671 bei 16°5	—	Erlenmeyer u. Wanklyn.
Aethylbutyl	62°	0,7011 bei 0°	3,053	Wurtz.

Warren (*Krit. Zeitschr.* 8, 666). Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 125, 107). Ueber Aethylbutyl s. *Suppl.* 804.

			Erlenmeyer u. Wanklin.	Pelouze u. Cahours. Mittel.	Schorlemmer.	Wurtz.
12 C	72	83,72	82,21	83,67	83,8	83,9
14 H	14	16,28	16,12	16,37	16,3	16,5
$C^{12}H^{14}$	86	100,00	98,33	100,04	100,1	100,4

Der aus Petroleum durch gebrochene Destillation und Aussonderung des zwischen 68 und 70° übergehenden Antheils geschiedene Hexylwasserstoff wird durch Digestion mit Vitriolöl, Waschen mit wässriger Soda, Trocknen und Rectificiren gereinigt. Pelouze u. Cahours.

Zersetzungen. Entzündlich und mit stark leuchtender Flamme *brennbar.* — Wird durch *Chromsäure* zu Kohlensäure, Essigsäure und Wasser oxydirt, *Uebermangansäure* oder *Braunstein* und *Schwefelsäure* erzeugen nur Kohlensäure und Wasser, *rauchende Salpetersäure* und langsamer solche von 1,4 spec. Gew. bilden wenig einer gut krystallisirbaren Säure. Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 144, 191). — Verschluckt *Chlor* unter Salzsäureentwicklung und verwandelt sich zunächst in Chlorhexylafer, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors entstehen Zweifach-Chlorhexylen und chlorreichere Producte. Pelouze u. Cahours. Wird nicht verändert durch *Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure,* Pelouze u. Cahours, nicht durch Erhitzen mit überschüssiger *Hydriodsäure.* Berthelot.

Hexylwasserstoff löst sich nicht in *Wasser;* er löst *Iod* in der Kälte und besser in der Wärme mit schön rothvioletter Farbe, mischt sich mit *Schwefelkohlenstoff* nach allen Verhältnissen, löst *Iodoform* kaum in der Kälte, etwas in der Wärme mit röthlicher Farbe. Erlöst sich in *Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton, Mylalkohol* und in verschiedenen *Estern,* löst *Zweifach-Bromvine* und *-Chlorvine* nach allen Verhältnissen, aber löst auch in der Wärme kaum die durch Oxydation von Fetten entstehenden Säuren, als *Adipins., Pimelins., Kork-* und *Sebacylsäure. Harze* und *sauerstoffhaltige Pflanzenbasen* werden nicht oder sehr wenig, *Fette, Aethal, Pflanzenwachs* und *Fettsäuren* reichlich gelöst. Pelouze u. Cahours.

* Biisopropyl (V, 810).

$C^{12}H^{14} = C^6H^7,C^6H^7.$

Schorlemmer. *Ann. Pharm.* 144, 184.

Bildet sich neben Propylen und Propylwasserstoff beim Einwirken von Natrium auf Iodisopropylafer.

Man überschichtet ein Gemenge von Natrium und Iodisopropylafer, welche Körper für sich nicht auf einander wirken, mit Aether, lässt die freiwillig eintretende Reaction am Rückflusskühler verlaufen, erwärmt, so lange noch Gas entweicht, destillirt, schüttelt den zwischen 50 und 70° übergehenden Antheil mit Vitriolöl, destillirt wieder und schüttelt mit Salpeterschwefelsäure, wodurch Aether, Iodisopropylafer und etwa vorhandenes Biallyl zerstört werden. Der unangegriffen gebliebene Theil wird gewaschen, getrocknet und über Kalium rectificirt.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche wie Hexylwasserstoff schwach ätherisch riecht. Spec. Gew. bei 10^0 = 0,6769, bei 17^05 = 0,6701, bei 29^0 = 0,6569; Siedpunkt = 58^0.

			Schorlemmer.
12 C	72	83,72	83,5
14 H	14	16,28	16,4
$C^{12}H^{14}$	86	100,00	99,9

Wird durch ein Gemenge von conc. *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* sehr langsam zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. — *Chlor* erzeugt schon in der Kälte mit überschüssigem Biisopropyl eine mit Chlorhexylafer isomere farblose Flüssigkeit, $C^{12}H^{13}Cl$, von 0,8943 spec. Gew. bei 14° (0,8874 bei 22°; 0,8759 bei 34°), welche bei 122° siedet; aber leitet man *Chlor bei Gegenwart von Iod* in Biisopropyl, so werden statt dieser Verbindung weisse *Krystalle*, $C^{12}H^{12}Cl^2$, gebildet. Diese Krystalle verdampfen an der Luft und riechen stark nach Campher, sie sublimiren im offenen Rohr ohne zu schmelzen, schmelzen im zugeschmolzenen Rohr bei 160° und lösen sich leicht in Weingeist und Aether.

* *Betahexyläther* (V, 810). $C^{12}H^{13}O,C^{12}H^{13}O$. — Bei Einwirkung feuchten Silberoxyds auf Iodbetahexylafer wird ausser Betahexylen und Betahexylalkohol eine nach der Reinigung bei 203°5 bis 208° siedende Flüssigkeit erhalten, welche der Analyse zufolge für Betahexyläther zu halten ist. Erlenmeyer u. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 135, 138).

		Erlenmeyer u. Wanklyn.	Mittel.
24 C	144	77,42	76,00
26 H	26	13,98	13,75
2 O	16	8,60	9,25
$C^{12}H^{13}O,C^{12}H^{13}O$	186	100,00	100,00

* Caproyl- oder Hexylalkohol (V, 810).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^{12}H^{12},H^2O^2$.

Faget. *Compt. rend.* 37, 730; *Ann. Pharm.* 88, 325; *Lieb. Kopp* 1853, 504.
Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 39.
Rossi. *Cimento* 18, 39; *Ann. Pharm.* 133, 180.

1. Der schwerer flüchtige Theil des aus Weintrebern bereiteten Fuselöls hält Caproylalkohol, dessen reinste Probe zwischen 148 und 154° überging. Faget. — 2. Der aus Petroleum gewonnene Essighexylester wird durch Kalilauge unter Bildung von Hexylalkohol zerlegt. Pelouze u. Cahours. — 3. Bildet sich aus Caproylaldehyd beim Behandeln seiner Lösung in conc. Essigsäure mit Natriumamalgam und wird durch Waschen mit 2-fach-schwefligsaurem Natron und Kalilauge gereinigt. Rossi.

Farbloses stark lichtbrechendes Oel, welches gewürzhaft, Faget, dem Mylalkohol ähnlich doch milder riecht. Pelouze u. Cahours. Rossi. Spec. Gew. 0,833 bei 0°, 0,754 bei 100°, Faget; 0,82 bei 17°. Pelouze u. Cahours. Siedpunkt 150° Rossi, 150 bis 152°. Pelouze u. Cahours. Dampfdichte = 3,53. Faget.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.	Rossi.
12 C	72	70,59	70,61	70,52
14 H	14	13,72	13,77	13,68
2 O	16	15,69	15,62	15,80
$C^{12}H^{14}O^2$	102	100,00	100,00	100,00

Der Alkohol bildet mit *Vitriolöl* eine gepaarte Säure, deren Barytsalz dem der Amylschwefelsäure gleicht. — Er entwickelt mit *Kalihydrat* in der Hitze Wasserstoff und wird zu capronsaurem Salz, auch *2-fach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* bilden Capronsäure. Faget. — *Salzsäure*, Rossi, *Fünffachchlorphosphor*, Pelouze u. Cahours, erzeugen Chlorhexylafer.

* Betahexylalkohol (V, 810).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^{12}H^{12},H^2O^2$.

Erlenmeyer u. Wanklyn. *Ann. Pharm.* 135, 142; *Krit. Zeitschr.* 6, 274 und 564; *Lieb. Kopp* 1863, 518.

Bildung. 1. Aus Betahexylen durch Auflösen in mässig verdünntem Vitriolöl. — 2. Aus Iodbetahexylafer beim Zerlegen mit feuchtem Silberoxyd.

Man tropft in erkältetes Vitriolöl, welches vorher mit $^1/_3$ Maass Wasser verdünnt wurde, sein Maass Betahexylen und verdünnt die entstandene Lösung sogleich mit Wasser, wobei sich ein Theil des Betahexylalkohols als Oel erhebt, der Rest aus der verdünnten sauren Flüssigkeit durch Destillation gewonnen wird. — 2. Man erwärmt Iodbetahexylafer mit der richtigen Menge Silberoxyd und Wasser längere Zeit, destillirt, bringt das Destillat aufs Neue mit Silberoxyd und Wasser zusammen, destillirt wieder und trocknet mit kohlensaurem Kali. Bei der gebrochenen Destillation beginnt die Flüssigkeit gegen 70° zu sieden, lässt anfangs Betahexylen, zwischen 137 und 180° unreinen Betahexylalkohol, über 180° Betahexyläther übergehen. Indem man die mittlere Portion, falls sie jodhaltig, mit Kalihydrat digerirt, entwässert und fractionirt, wird Betahexylalkohol als zwischen 135 und 137° siedender Antheil erhalten.

Farblose Flüssigkeit, nahezu von Oeldicke, welche angenehm erfrischend riecht. Siedpunkt 136° bei 0,758 Meter Druck. Spec. Gew. bei 0° = 0,8327; bei 16° = 0,8209; bei 99° = 0,7482.

			Erlenmeyer u. Wanklyn. Mittel.	Wurtz.
12 C	72	70,59	70,11	70,3
14 H	14	13,73	13,86	14,1
2 O	16	15,68	16,03	15,6
$C^{12}H^{14}O^2$	102	100,00	100,00	100,0

Wurtz' Betahexylalkohol (*Par. Soc. Bull.* 5, 300) war aus einem Iodbetahexylafer von abweichendem Siedpunkt gewonnen, welche Iodhexylafer mit Hexylen aus Mylalkohol dargestellt war.

Zersetzungen. 1. Wird durch *zweifach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* zu Betahexylaldehyd, weiter zu Essigsäure und Butter-

säure oxydirt. — 2. Der Alkohol mischt sich mit seinem Maass erkälteten *Vitriolöls* zum gelben dicken Oel, welches beim Stehen und Verdünnen einen mit Hexylen polymeren Kohlenwasserstoff abscheidet, ohne dass eine gepaarte Schwefelsäure gelöst bleibt. Dagegen bildet mit $^1/_3$ Maass Wasser verdünntes Vitriolöl Betahexylschwefelsäure und keinen Kohlenwasserstoff. — 3. Wird durch *Brom* sehr heftig angegriffen; durch Sättigen mit *Salzsäuregas* und Erhitzen wird zwischen 120 und 130° siedender Chlorbetahexylafer gebildet, welcher sich mit weingeistigem Kali unter Abscheidung von Betahexylen zersetzt.

Betahexylalkohol löst sich nicht in *Wasser*. Er wird durch *Natrium* unter Entwicklung von Wasserstoff zur weichen, beim Erkalten gestehenden Masse. — Er mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Methylbiäthylcarbinol (V, 810).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^{12}H^{12},H^2O^2$.

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 17.

Ein tertiärer Alkohol = $C^2H^3,2C^4H^5,C^2O^2H$.

Bildung. Vermischt man 1 At. Chloracetyl vorsichtig mit 4 At. erkältetem Zinkäthyl und lässt das Gemenge [welches bei rasch darauffolgendem Zusatz von Wasser Methyläthylaceton (*Suppl.* 277 u. 581) erzeugen würde] einige Tage stehen oder erhitzt es einige Zeit im Wasserbade, so wird es zur dickflüssigen terpenthinartigen Masse, welche sich mit Wasser nunmehr (in der beim Pseudobutylalkohol angegebenen Weise) unter Bildung von Aethylwasserstoff, Methylbiäthylcarbinol, Zinkoxydhydrat und Chlorzink umsetzt. Indem man die mit Salzsäure bis zur Lösung des Zinkoxyds versetzte Flüssigkeit destillirt, geht das Carbinol mit den Wasserdämpfen über und wird zum Theil als aufschwimmende Oelschicht, zum Theil im Wasser gelöst erhalten, aus welcher Lösung man es durch kohlensaures Kali scheidet. Man entfernt kleine Mengen beigemengten Methylbiäthylacetons durch wiederholtes Schütteln mit conc. zweifach-schwefligsaurem Natron, trocknet mit kohlensaurem Kali und destillirt nochmals über Natrium.

Farblose, etwas dicke Flüssigkeit, welche bei 119 bis 121° siedet. Leichter als Wasser. Riecht nach Weingeist und Campher.

			Butlerow.
12 C	72	70,59	70,02
14 H	14	13,73	13,41
2 O	16	15,68	16,57
$C^{12}H^{14}O^2$	102	100,00	100,00

Mit leuchtender Flamme *brennbar*. — Bildet mit *Fünffachchlorphosphor* unter heftiger Salzsäureentwicklung eine durch Wasser abzuscheidende Chlorverbindung, welche nach Petroleum und Zweifach-Chlorvine riecht, leichter ist als Wasser, gegen 110° unter theilweiser Zersetzung siedet und 29,26 Proc. Chlor hält, der Formel $C^{12}H^{13}Cl$ (Rechn. = 29,46 Cl) entsprechend. — Wird durch ein Gemisch von 3 Th. *2-fach-chromsaurem Kali*, 1 Th. *Vitriolöl* und 4 Th. Wasser bei einstündigem Kochen oxydirt, wobei etwas Kohlensäure, eine Flüssigkeit von 60 bis 70° Siedpunkt, wohl Hexylen, und Essigsäure, keine anderen Säuren auftreten.

Löst sich etwas in Wasser.

* Propylbimethylcarbinol (V, 810).

$C^{12}H^{14}O^2 = C^{12}H^{12},H^2O^2$.

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 17.

Ein tertiärer Alkohol = $C^6H^7,2C^2H^3,C^2O^2H$.

Wird aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl in der beim Methylbiäthylcarbinol angegebenen Weise erhalten.

Farblose, etwas dicke Flüssigkeit, welche nach Weingeist und Campher riecht, bei 114 bis 117° siedet. Leichter als Wasser. — Mit Chlorphosphor wird die Chlorverbindung $C^{12}H^{13}Cl$, bei etwa 100° siedend, mit 29,37 Proc. Cl erhalten; 2-fach-chromsaures Kali und Schwefelsäure bilden Essigsäure und Propionsäure, auch etwas Kohlensäure und Hexylen. S. beim Methylbiäthylcarbinol.

			Butlerow.
12 C	72	70,59	70,20
14 H	14	13,73	13,38
2 O	16	15,68	16,42
$C^{12}H^{14}O^2$	102	100,00	100,00

* Capronaldehyd (V, 810).

$C^{12}H^{12}O^2 = C^{12}H^{12},O^2$.

Rossi. *Cimento* 18, 39; *Ann. Pharm.* 133, 178; *Lieb. Kopp* 1865, 322.

Man destillirt ein inniges Gemenge von capronsaurem mit ameisensaurem Kalk, schüttelt das reichlich übergehende Oel mit warmem conc. wässrigen zweifach-schwefligsauren Natron, presst die beim Erkalten entstehenden Krystalle, reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist und zerlegt ihre Lösung in warmem Wasser mit kohlensaurem Kali. Das ausgeschiedene Oel wird gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Gewürzgeruch, welche unter 0,743 Meter Druck bei 121° siedet.

			Rossi. Mittel.
12 C	72	72,00	71,85
12 H	12	12,00	11,95
2 O	16	16,00	16,20
$C^{12}H^{12}O^2$	100	100,00	100,00

Das Aldehyd wird durch *Silberoxyd* zu capronsaurem Salz oxydirt, es absorbirt den Sauerstoff der Luft und reducirt Silberoxydammoniak. — In Berührung mit *Natriumamalgam* und Essigsäure wird es zu Caproylalkohol.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, nach allen Verhältnissen in *Eisessig*, *Weingeist* und *Aether*. — Die Verbindung mit *2-fach-schwefligsaurem Natron* bildet schöne glänzende fett anzufühlende Blättchen, welche sich in Wasser und heissem Weingeist lösen.

* Betahexylaldehyd (V. 810).

$C^{12}H^{12}O^2 = C^{12}H^{12},O^2$.

Erlenmeyer u. Wanklyn. *Ann. Pharm.* 135, 144; *Krit. Zeitschr.* 6, 564; *Lieb. Kopp* 1863, 522.

Bildet sich beim Destilliren von Betahexylalkohol mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem doppelten Maass Wasser verdünnt ist. Man destillirt das zuerst übergehende Oel nochmals mit der gleichen Mischung, schüttelt es mit dünner Kalilauge, wäscht, trocknet mit kohlensaurem Kali und rectificirt.

Farblose Flüssigkeit von 0,8298 spec. Gew. bei 0°, 0,7846 bei 50°. Siedpunkt = 127° bei 0,761 Meter Druck.

		Erlenmeyer u. Wanklyn. Mittel.	
12 C	72	72	71,62
12 H	12	12	12,26
2 O	16	16	16,12
$C^{12}H^{12}O^2$	100	100	100,00

Nach Kolbe (*Ann. Pharm.* 132, 116) kein Aldehyd, sondern Aethylpropylaceton (*Suppl.* 603).

Wird durch den *Sauerstoff* der Luft oder durch *Silberoxydammoniak* nicht oxydirt, aber zerfällt bei weiterem Erhitzen mit *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* in Buttersäure und Essigsäure, welche je nach Concentration der Oxydationsmischung im veränderlichen Verhältniss zu einander auftreten. Dabei entsteht auch Kohlensäure, aber weder Ameisensäure noch Capronsäure.

Löst sich in 100 Maass *Wasser*. Vereinigt sich mit conc. wässrigem *2-fach-schwefligsauren Natron* leicht zu Krystallen, welche durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Betahexylaldehyd zersetzt werden.

* Hexylglycol (V, 810).

$C^{12}H^{14}O^4 = C^{12}H^{12},H^2O^4$.

Ad. Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 180.

Man bereitet durch Eintropfen von Brom in erkältetes Hexylen Zweifach-Bromhexylen, welches man von überschüssigem Brom durch Kalilauge befreit und mit essigsaurem Silberoxyd und Aether auf 120° 2 Tage erhitzt. Man erschöpft das Product mit Aether, destillirt und erhält zwischen 200 und 220° übergehenden Essighexylglycolester, sowie eine zwischen 300 und 320° übergehende Flüssigkeit. Indem man den Essighexylglycolester mit der genau erforderlichen Menge Kalipulvers zerlegt und destillirt, geht das Hexylglycol über 200° über.

Dicke farblose Flüssigknit von 0,9669 spec. Gew. bei 0°. Kocht gegen 207°. Dieselben Eigenschaften zeigte Hexylglycol, welches mit aus Chlorhexylafer, aus Mannit oder aus Biallyl bereitetem Hexylen dargestellt war. Wurtz (*Compt. rend.* 58, 1087; *Ann. Pharm.* 132, 306).

			Wurtz.
12 C	72	61,01	61,07
14 H	14	11,86	11,97
4 O	32	27,13	26,96
$C^{12}H^{14}O^4$	118	100,00	100,00

Isomer mit Biallylbihydrat (*Suppl.* 557).

Erhitzt sich mit *Hydriodsäure* durch Bildung von Iodbetahexylafer. — Die Lösung in rauchender *Salzsäure* bräunt sich nach einigem Stehen und scheidet, reichlicher nach mehrstündigem Erhitzen auf 100°, eine leichte schwarze Oelschicht ab, welche zwischen 100 und 250° übergeht, und aus welcher sich kein Zweifach-Chlorhexylen erhalten lässt; das unter der Oelschicht stehende Wasser hält *Hexylglycolchlorhydrin*, $C^{12}H^{12}$,Cl,H^2O^2, gelöst, es liefert, wenn man es mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, *Hexylenoxyd* als leichtes wohlriechendes Oel von 115° Siedpunkt mit 72,05 Proc. C, 12,12 H (Rechn. für $C^{12}H^{12}O^2$ = 72 Proc. C, 12 H).

Hexylglycol mischt sich mit *Wasser*, *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen.

Capronsäure (V, 810).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{12},O^4$.

Findet sich neben anderen Säuren in den Früchten von *Gingko biloba*, Béchamp (*Compt. rend.* 58, 135), neben Buttersäure und Baldriansäure, aber reichlicher als diese in der Blüthe von *Satyrium hircinum*. Chautard (*Compt. rend.* 58, 639). — Im Fuselöl der Runkelrüber A. Müller (*J. pr. Chem.* 56, 103; *Lieb. Kopp* 1852, 499), Perrot (*Compt. rend.* 45, 309; *Ann. Pharm.* 105, 64).

Bildung. 1. Amylwasserstoff vereinigt sich bei 120° mit Phosgengas zu Chlorcaproyl, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Capronsäure zerlegt. Harnitz-Harnitzky (*Compt. rend.* 60, 923; *Ann. Pharm.* 136, 121). — 2. Natriumamyl, aus Zinkamyl durch Erhitzen mit Natrium zu erhalten, vereinigt sich mit Kohlensäure zu capronsaurem Salz. Wanklyn u. Schenk (*Chem. Soc.* (2) 6, 32). — 3. Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Iodmylafer und Oxalmylester und Destillation des entstandenen zinkhaltigen Gummis mit Wasser werden Ester erhalten, deren bei 215 bis 220° siedender Antheil bei der Zerlegung mit weingeistigem Kali eine Säure liefert, deren Silbersalz durchaus dem capronsauren Silberoxyd gleicht, und welche selbst wie Capronsäure riecht. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 142, 18). — 4. Hexylalkohol wird durch 2-fachchromsaures Kali und Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Kalihydrat zu Capronsäure oxydirt. Faget (*Compt. rend.* 37, 730; *Ann. Pharm.*

88, 325). — 5. Feuchtes Silberoxyd oxydirt Capronaldehyd zu Capronsäure. Rossi (*Cimento* 18, 39; *Ann. Pharm.* 133, 176). — 6. Bei der Destillation von ricinölsaurem Kali wird ein Keton erhalten, welches bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Capronsäure und Kohlensäure liefert. Chapman u. Thorp (*Ann. Pharm.* 142, 167). — 7. In einem an organischen Bestandtheilen reichem Moorwasser bildeten sich beim Stehen Capronsäure und Buttersäure. Kr. Bei der Gährung von Stärkekleister oder Johannisbrot bilden sich neben Buttersäure kleine Mengen Capronsäure. Sticht (*Pharm. Viertelj.* 17, 70).

Eigenschaften. Durch Kochen von Cyanmylafer mit Kali bereitete Capronsäure siedet bei 198°, ist schwach rechtsdrehend und riecht wie die aus Cocosnussöl geschiedene, welche aber optisch inactiv ist; erstere liefert bei der Electrolyse rechtsdrehendes Amyl. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 358; *Ann. Pharm.* 105, 297). Rossi's Capronsäure, aus inactivem Mylalkohol nach vorheriger Umwandlung in Cyanmylafer dargestellt, siedete bei 195° bei 0,745 M. Druck.

Die aus Cyanamyl und die aus ricinölsaurem Kali (s. oben) dargestellte Capronsäure bleiben unverändert, wenn sie mit einer 5-procent. Lösung von *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* 12 Stunden auf 100° erhitzt werden. Chapman u. Thorp. — Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Th. Capronsäure mit $1^1/_2$ Th. *Brom* auf 145° wird unter Verschwinden des Bromgeruchs bei 240° siedende *Monobromcapronsäure,* $C^{12}BrH^{11}O^4$, gebildet, welche mit Ammoniak Leucin, mit Kalihydrat oder Silberoxyd Leucinsäure erzeugt. Cahours (*Compt. rend.* 54, 175; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 78). — Bei der trocknen Destillation von capronsaurem mit ameisensaurem Kalk entsteht Capronaldehyd. Rossi.

Capronsaurer Baryt löst sich in Weingeist. Chautard. Das Barytsalz der aus Amylwasserstoff und Phosgen erhaltenen Capronsäure krystallisirt aus kochendem Weingeist in Nadeln, welche an der Luft matt werden und 37,37 Proc. Barium halten (Rechn. für $C^{12}H^{11}BaO^4 = 37{,}36$ Proc. Ba). Harnitz-Harnitzky.

Capronsaure Magnesia. — Kleine Nadelbüschel, welche neben Vitriolöl 15,3 Proc. Magnesia halten, also wohl $C^{12}H^{11}MgO^4 + Aq$ sind (Rechn. = 15,1 Proc. MgO). Wrightson (*Ann. Pharm.* 90, 46).

Capronsaures Silberoxyd. — Breite sehr dünne Tafeln, fast unlöslich in Wasser und wenig lichtempfindlich. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 224). Diesem (wohl aus Cyanmylafer erhaltenen) Salz gleicht durchaus das der Capronsäure, welche aus Oxalmylester und Iodmylafer durch Zink erzeugt ist. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 142, 18).

			Frankland u. Duppa.	Rossi.
12 C	72	32,29	32,02	32,17
11 H	11	4,93	5,02	5,04
Ag	108	48,43	48,06	48,23
4 O	32	14,35	14,90	14,56
$C^{12}H^{11}AgO^4$	223	100,00	100,00	100,00

Aus Oxalmylester, Frankland u. Duppa, aus Capronaldehyd. Rossi.

Capronsäure bildet mit *Stannsesquimethyloxyd* und *Stannsesquiäthyloxyd* krystallisirbare Salze. Cahours. S. *Suppl.* 139 und 487.

*Isocapronsäure (V, 813).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{12},O^4$.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 9, 502.

Wird aus Hydrocyan-Amylen durch Kochen mit Kalilauge erhalten und ist verschieden sowohl von Capronsäure wie von Biäthylessigsäure.

Leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches ähnlich wie Capronsäure, aber angenehmer riecht. — Das *Kalksalz* löst sich leichter in kaltem, als in heissem Wasser und krystallisirt in Schuppen. — Das *Silbersalz*, $C^{12}H^{11}AgO^4$, bildet Flocken oder mikroskopische Nadeln, welche sich leichter als buttersaures Silberoxyd in kaltem und heissem Wasser lösen und durch letzteres nicht zersetzt werden.

* Biäthylessigsäure (V, 813).

$C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{12},O^4$.

Frankland u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 198 und 458; 15, 37; *Ann. Pharm.* 138, 222; *Lieb. Kopp* 1865, 304.

Wird durch Zerlegen von Biäthylessigvinester mit weingeistigem Kali und Destilliren des erzeugten Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Leichtes saures Oel von eigenthümlichem Geruch, sehr verschieden von dem der Capronsäure. — Löst sich wenig in *Wasser*. — Das krystallische *Barytsalz* löst sich leicht in Wasser und hält 38,05 Proc. Barium, der Formel $C^{12}H^{11}BaO^4$ (Rechn. = 37,33 Proc Ba) entsprechend.

Silbersalz. — Durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Silberoxyd werden schöne farrenkrautähnliche Krystalle erhalten, welche im Vacuum weiss seidenglänzend, dem Asbest ähnlich werden. Bräunt sich rasch am Lichte. — Löst sich weit reichlicher als capronsaures und etwa ebensoviel wie essigsaures Silberoxyd in Wasser.

		Im Vacuum.	Frankland u. Duppa.	
12	C	72	32,28	31,86
11	H	11	4,93	5,04
	Ag	108	48,43	49,25
4	O	32	14,36	13,85
$C^{12}H^{11}AgO^4$		223	100,00	100,00

Leucinsäure (V, 813).

$C^{12}H^{12}O^6 = C^{12}H^{12},O^6$.

Waage. *Ann. Pharm.* 118, 295; *Répert. chim. pure* 3, 492; *Lieb. Kopp* 1861, 381.
Thudichum. *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 307; *Chem. Centr.* 1862, 756.

Vergl. VII, 526. Ueber Frankland u. Duppa's Leucinsäure s. Biäthoxalsäure, über Lippmann's Leucinsäure beim Amylen. Letztere Säure, aus Phosgengas und Amylen entstehend, ist nach Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 142, 31) die der Fleischmilchsäure vergleichbare *Paraleucinsäure.*

Darstellung. Man löst Leucin in kochendem Wasser, versetzt mit wenig Salpetersäure, leitet in die warme Lösung salpetrige Säure, wobei sich die Flüssigkeit bräunt und braune Flocken abscheidet, und zieht die gebildete Leucinsäure mit Aether aus; es bleibt im Wasser viel Leucinsalpetersäure gelöst. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in viel kochendem Wasser, fällt bei Siedhitze mit essigsaurem Zinkoxyd, wäscht den Niederschlag und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Die wässrige Säure krystallisirt nach dem Eindampfen zum Syrup. Waage.

Eigenschaften. Farblose (radial geordnete perlglänzende, Thudichum) Nadeln oder, wenn aus Weingeist erhalten, harte spröde Säulen. Schmilzt bei 73° und gesteht meist bei geringem Erkalten, zuweilen erst nach längerer Zeit in der Kälte. Gegen 100° meist unverändert in netzartigen Krystallen sublimirbar. — Reagirt stark sauer. Waage. Schmeckt bitter, Waage, angenehm sauer. Thudichum.

			Waage.	Thudichum.	
12 C	72	54,54	54,3	53,77	54,20
12 H	12	9,09	9,1	8,80	8,66
6 O	48	36,37	36,6	37,43	37,14
$C^{12}H^{12}O^6$	132	100,00	100,0	100,00	100,00

Die Säure geräth bei 225° im Chlorzinkbade nicht ins Kochen, aber lässt Wasser entweichen und liefert ein meist aus unveränderter Säure bestehendes Sublimat, während ein Syrup zurückbleibt, welcher sich erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser löst, wohl Leucinsäureanhydrid. Waage. Aehnliches beobachtete Thudichum.

Die Säure löst sich sehr leicht in *Wasser* und rotirt dabei. Thudichum. Das *Ammoniaksalz* ist nach Waage und Thudichum unkrystallisirbar.

Leucinsaures Natron. — Krystallisirt neben Vitriolöl in rhombischen Tafeln und tonnenförmigen Krystallen. Thudichum.

Barytsalz. — $C^{12}H^{11}BaO^6$. Aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Baryt. Seidenglänzende Blätter, welche sich leicht in warmem Wasser und Weingeist lösen und 38,6 Proc. Baryt halten (Rechn.=38,4 Proc. BaO). Waage. Vereinigt sich nicht mit mehr Leucinsäure zum 2-fach-sauren Salz. Thudichum.

Kalksalz. — $C^{12}H^{11}CaO^6$. Nach Waage farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, nach Thudichum amorphe Krusten mit 12,73 Proc. Calcium (Rechn. = 13,24 Proc. Ca).

Das *Magnesiasalz* ist sehr wenig löslich in Wasser und bildet beim Abdampfen Krusten. Thudichum.

Leucinsaures Zinkoxyd. — Krystallisirt aus kochendem Weingeist, Waage, aus wässriger Leucinsäure, Thudichum, in weissen sehr leichten seidenglänzenden Schuppen und Nadeln. Verliert bei 100° 5,1 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 5,2 Proc. HO), Waage, verliert bei 100° die Hälfte, bei 120 bis 130° den Rest seines Krystallwassers. Thudichum. — Löst sich in 300 Th. Wasser von 16°, in 204 Th. kochendem, reichlicher in kochendem Weingeist. Waage.

	Getrocknet.		Thudichum. Mittel.
12 C	72	44,01	43,87
11 H	11	6,72	6,86
5 O	40	24,45	24,62
ZnO	40,6	24,82	24,65
$C^{12}H^{11}ZnO^6$	163,6	100,00	100,00

Leucinsaures Kobaltoxydul. — Die rosenrothe Lösung lässt beim Abdampfen rothe leichte Krusten, welche beim Trocknen blasser, fast weiss werden. Löst sich in heissem Wasser wenig reichlicher als in kaltem. Thudichum.

			Thudichum. Mittel.
12 C	72	44,85	44,82
11 H	11	6,85	6,77
Co	30	18,38	18,38
6 O	48	29,92	30,03
$C^{12}H^{11}CoO^6$	161	100,00	100,00

Leucinsaures Bleioxyd. — Bleizucker fällt aus wässriger Leucinsäure reichliche weisse Flocken, welche sich beim Kochen fast ganz lösen oder bei weniger Wasser zum Harz schmelzen, welches sich nicht wieder in Wasser und Weingeist löst. Kocht man die wässrige Säure mit Bleizucker, so wird die Flüssigkeit beim Abkühlen milchig und setzt weisse stark lichtbrechende Körner ab, welche sich in überschüssigem Bleizucker und leicht in kochendem Weingeist lösen, aus letzterer Lösung durch Wasser fällbar. Thudichum.

Kupferoxydsalz. — Aus der wässrigen Säure fällt essigsaures Kupferoxyd grüne Flocken, welche sich auch in kochendem Wasser sehr wenig lösen, aus kochendem Weingeist in schwach blauen glänzenden Schuppen anschiessen. Waage. Die hellgrüne Mischung von wässriger Leucinsäure mit Kupfervitriol wird beim Kochen blasser und setzt beim Abkühlen aus Nadeln bestehende hellgrüne Körner ab, welche sich wenig in Wasser lösen und bei 130° 23,36 Proc. Kupferoxyd halten (Rechn. = 24,40 Proc. CuO). Thudichum.

		Schuppen.		Waage.
12	C	72	44,25	44,5
11	H	11	6,80	6,9
	Cu	31,7	19,48	19,3
6	O	48	29,47	29,3
$C^{12}H^{11}CuO^6$		162,7	100,00	100,0

Salpetersaures Quecksilberoxydul trübt wässrige Leucinsäure und scheidet nach dem Neutralisiren röthlich weissen Niederschlag ab, welcher beim Kochen roth wird und Quecksilber absetzt. — Das *Quecksilberoxydsalz* wird aus der wässrigen Säure durch salpetersaures Quecksilberoxyd als weissrother Niederschlag gefällt, welcher sich beim Kochen löst und zersetzt. Thudichum.

Leucinsaures Silberoxyd. — Das *einfach-saure* Salz wird durch Kochen der wässrigen Säure mit Silberoxyd oder durch doppelte Zersetzung erhalten und krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Krystallen mit 45,3 Proc. Silber (Rechn. für $C^{12}H^{11}AgO^6$ = 45,18 Proc. Ag). Waage. — Thudichum erhielt durch Lösen von kohlensaurem Silberoxyd in heisser wässriger Leucinsäure und Einengen neben Vitriolöl noch glasglänzende mikroskopische Tafeln und Nadeln mit 26,97 Proc. Silber, vielleicht ein 2-fach-saures Salz haltend (Rechn. für $C^{12}H^{11}AgO^6,C^{12}H^{12}O^6$ = 29,1 Proc. Ag).

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Biäthoxalsäure (V, 813).

$C^{12}H^{12}O^6 = C^{12}H^{12},O^6$.

Frankland. *Ann. Pharm.* 126, 309; *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 396; *Lieb. Kopp* 1863, 375. — u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 17; *Ann. Pharm.* 135, 25; *Lieb. Kopp* 1865, 378. — *Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 490.

Geuther u. B. Wackenroder. *Jenaer Zeitschr.* 3, 421; *Chem. Centr.* 1867, 897 und 913.

Leucinsäure von Frankland u. Duppa. Doch ist die Einerleiheit beider Säuren nicht zweifellos und wird von Geuther bestritten.

Wird durch Zerlegen ihres Vinesters (*Suppl.* 1226) oder ihres Formesters mit heissem Barytwasser, Versetzen des Barytsalzes mit der richtigen Menge Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhalten. Frankland u. Duppa. Bequemer erhitzt man 1 Maass Vinester mit 3 Maass rauchender Salzsäure 8 bis 12 Stunden auf 100 bis 110°, beseitigt die obere aus Chlorvinafer bestehende Schicht und verdunstet die untere wässrige, welche Biäthoxalsäure und Salzsäure hält. Geuther u. Wackenroder.

Fettig anzufühlende schöne Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 50° sublimiren und bei 74°5 schmelzen. Frankland u. Duppa.

Zerfällt bei der Oxydation mit *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* in 33,37 Proc. Kohlensäure und 65,7 Proc. Biäthylaceton (*Suppl.* 600), oder durch weitere Zersetzung des Acetons in

Essigsäure und Propionsäure. $C^{12}H^{12}O^6 + 2O = 2CO^2 + 2HO + C^{10}H^{10}O^2$ (Rechn. = 33,33 Proc. CO^2, 65,15 Proc. Biäthylaceton). Chapman u. Smith (*Chem. Soc.* (2) 5, 177). — *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt erst in der Wärme auf Biäthoxalsäure, entwickelt Salzsäure und bildet ein flüssiges Gemenge von Chlorphosphorsäure und Biäthyloxalsäurechlorür, welches letztere beim Vermischen mit Wasser anfangs als dickes Oel zu Boden sinkt, aber sich bei längerem Stehen oder Erhitzen mit Wasser in Biäthoxalsäure und Salzsäure zerlegt. Destillirt man das Gemenge, so folgt der anfangs übergehenden Chlorphosphorsäure unter Aufschäumen und Verkohlen des Rückstandes Aethylcrotonsäurechlorür. Geuther u. Wackenroder. S. auch die Zers. des Vinesters.

Löst sich in 2,85 Th. *Wasser* von 17°5. Geuther u. Wackenroder.

Biäthoxalsaures Ammoniak. — Krystallisirt beim Verdunsten der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Säure neben Vitriolöl in grossen farblosen Blättern. Wackenroder.

Biäthoxalsaurer Baryt, $C^{12}H^{11}BaO^6$, ist krystallisch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Frankland u. Duppa.

Biäthoxalsaures Zinkoxyd. — Perlglänzende Schuppen, welche sich bei 16° in 300 Th., nicht reichlicher in heissem Wasser, leicht in wässrigem Iodzink und wenig in Aether lösen. Frankland u. Duppa. Scheidet sich beim Vermischen der kochenden wässrigen Säure mit essigsaurem Zinkoxyd in wawellitartig geordneten weissen atlasglänzenden Nadeln aus, welche bei 125° nicht an Gewicht verlieren. Löst sich reichlicher in kaltem, als in heissem Wasser. Wackenroder.

Biäthoxalsaures Kupferoxyd. — $C^{12}H^{11}CuO^6$. Grünes amorphes Gummi, zum fast weissen Pulver zerreiblich. Frankland u. Duppa.

Biäthoxalsaures Silberoxyd. — $C^{12}H^{11}AgO^6$. Die aus dem Formester erhaltene Säure, mit Wasser und Silberoxyd zusammengebracht, liefert glänzende seidenartige Fasern des wasserfreien Silbersalzes, welche der Schale fest anhängen und sich bei 100° nicht verändern. Dagegen liefert die aus dem Vinester geschiedene Säure, welche übrigens der ersteren völlig gleicht, ein Silbersalz, dessen glänzende Nadeln von einzelnen Mittelpunkten strahlig ausgehen und frei in der Schale emporragen. Sie halten 1 At. Wasser, welches bei 100° noch nicht entweicht, und färben sich im Wasserbade rasch. Frankland u. Duppa.

* Hexylmercaptan (V, 814).

$C^{12}H^{14}S^2 = C^{12}H^{12},H^2S^2$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 30.

Wird durch Erhitzen von Chlorhexylafer mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium gebildet. — Flüssigkeit von 145 bis 148°

Siedpunkt, mercaptanähnlichen Geruch. — Wird durch warme verdünnte Salpetersäure heftig zu Hexylschwefligsäure oxydirt. Bildet mit den Alkalimetallen weisse krystallisirbare Verbindungen, mit Quecksilberoxyd eine klebrige Verbindung.

		Pelouze u. Cahours.	Mittel.
12 C	72	61,01	61,22
14 H	14	11,86	11,80
2 S	32	27,13	
$C^{12}H^{14}S^2$	118	100,00	

* Betahexylmercaptan (V, 814).

$C^{12}H^{14}S^2 = C^{12}H^{12},H^2S^2$.

Erlenmeyer u. Wanklyn. *Ann. Pharm.* 135, 150; *Chem. Soc.* (2) 2, 190; *Lieb. Kopp* 1864, 508.

Wird leicht und ohne Nebenproducte beim Einwirken von weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium auf Iodbetahexylafer erhalten.

Uebelriechende Flüssigkeit von 0,8856 spec. Gew. bei 0^0. Corr. Siedpunkt = 142^0. — Löst sich kaum in Wasser, erwärmt sich mit Kalilauge von 1,22 spec. Gew. und löst sich, beim Erwärmen auf 100^0 entstehen zwei Schichten, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. — Entwickelt mit Natrium Wasserstoff und wird fest. — Quecksilberoxyd erzeugt eine auch bei 0^0 flüssige Verbindung von 1,6502 spec. Gew. bei 0^0, welche sich nicht in Wasser und Weingeist, leicht in Aether löst.

		Erlenmeyer u. Wanklyn.	
12 C	72	61,02	61,56
14 H	14	11,86	12,40
2 S	32	27,12	
$C^{12}H^{14}S^2$	118	100,00	

* Schwefelhexyl (V, 814).

$C^{24}H^{26}S^2 = C^{12}H^{13}S,C^{12}H^{13}S$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 29.

Wird durch mehrstündiges Erhitzen von Chlorhexylafer mit weingeistigem Schwefelkalium gebildet und nach dem Abfiltriren des Chlorkaliums durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt.

Farblose Flüssigkeit vom Geruch des Schwefeläthyls, welche gegen 230^0 siedet.

		Pelouze u. Cahours.	
24 C	144	71,28	71,03
26 H	26	12,87	12,84
2 S	32	15,85	
$C^{12}H^{13}S,C^{12}H^{13}S$	202	100,00	

* Iodhexylafer (V, 814).

$C^{12}H^{13}I = C^{12}H^{12},HI.$

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 34.

Wird durch Erhitzen von Chlorhexylafer mit weingeistigem Iodkalium gebildet und nach dem Abfiltriren des Chlorkaliums durch Wasser gefällt. Vom unverändert gebliebenen Chlorhexylafer durch gebrochene Destillation zu trennen.

Farblose Flüssigkeit von 172 bis 175° Siedpunkt, 1,431 spec. Gew. bei 19°. Bräunt sich rasch am Lichte. Erzeugt mit cyansaurem Silberoxyd ein Gemenge von Cyansäure- und Cyanursäure-Hexylester, mit essigsaurem Silberoxyd Essighexylester.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.
12 C	72	33,96	34,24
13 H	13	6,13	6,31
I	127	59,91	59,71
$C^{12}H^{13}I$	212	100,00	100,26

* Iodbetahexylafer (V, 814).

$C^{12}H^{13}I = C^{12}H^{12},HI.$

Erlenmeyer u. Wanklyn. *Krit. Zeitschr.* 4, 606; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 364; *Lieb. Kopp* 1861, 731. — *Krit. Zeitschr.* 5, 641; *Répert. chim. pure* 5, 379; *Lieb. Kopp* 1862, 480. — *Krit. Zeitschr.* 6, 274; *Chem. Soc.* (2) 1, 221; *Lieb. Kopp* 1863, 518; vollständig: *Ann. Pharm.* 135, 130.

Wurtz. *Compt. rend.* 56, 715; *Ann. Pharm.* 127, 241. — *Par. Soc. Bull.* 5, 300. — *Compt. rend.* 58, 1087; *Ann. Pharm.* 132, 306. — *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 184.

Betahexyljodür. Hydriod-Hexylen.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Mannit oder Melampyrit (VII, 816) mit Hydriodsäure. $C^{12}H^{14}O^{12} + 11HI = C^{12}H^{13}I + 12HO + 10I$. Erlenmeyer u. Wanklyn. — 2. Das durch Addition von 3 At. Unterchlorigsäurehydrat zu Benzol entstehende Trichlorhydrin der Phenose, $C^{12}H^9Cl^3O^6 = C^{12}H^6,(O^2H)^3,Cl^3$, sowie die durch Einwirkung von kohlensauren Alkalien aus dem Trichlorhydrin entstehende Phenose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, werden durch Erhitzen mit Hydriodsäure auf 120 bis 150° in Iodbetahexylafer verwandelt. Zers. der Phenose: $C^{12}H^{12}O^{12} + 13HI = C^{12}H^{13}I + 12HO + 12I$; — des Trichlorhydrins: $C^{12}H^9Cl^3O^6 + 13HI = C^{12}H^{13}I + 6HO + 3HCl + 12I$. Carius (*Ann. Pharm.* 136, 71 und 333). — 3. Hexylglycol erhitzt sich beim Vermischen mit conc. Hydriodsäure, scheidet bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade viel Iod aus und lässt, nach dem Entfärben mit Kalilauge, beim Destilliren mit den Wasserdämpfen Iodbetahexylafer als schweres Oel übergehen, dessen grösserer Antheil zwischen 165 und 170° siedet und welches sich mit benzoesaurem Silberoxyd schon in der Kälte unter Auftreten von Hexylen zerlegt. Wurtz. — 4. Durch Vereinigung von Hydriodsäure mit Hexylen, welche bei Anwendung von über-

schüssiger sehr conc. Hydriodsäure und mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade erfolgt. Wurtz. Erlenmeyer u. Wanklyn. Hier zeigt die Iodverbindung Verschiedenheiten im Siedpunkt, je nach Herkunft des Hexylens.

Darstellung. Man destillirt 24 Gr. Mannit mit 300 Gr. Hydriodsäure von 126° Siedpunkt im raschen Kohlensäurestrom unter wiederholtem Zusatz von Phosphorstücken [von amorphem Phosphor, de Luynes u. Salet (*Par. Soc. Bull.* (2) 1, 166)], wäscht die untere schwere Schicht des Destillats mit 2-fach-schwefligsaurem Natron und Wasser, destillirt sie zunächst mit Wasserdämpfen, dann, nachdem sie noch über Chlorcalcium getrocknet worden, für sich, wo nur gegen Ende einige Zersetzung und Ausscheidung von Iod eintritt. Aus 96 Th. Mannit wurden 83 Gr. Iodbetahexylafer erhalten. Erlenmeyer u. Wanklyn.

Eigenschaften. Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche dem Iodmylafer ähnlich riecht. Spec. Gew. 1,447 bei 0°, 1,3812 bei 50°, verglichen mit Wasser von 4°. Corr. Siedpunkt bei 0,753 M. Druck = 167°5. Erlenmeyer u. Wanklyn. Der aus Hexylglycol erhaltene Iodbetahexylafer siedet bei 165 bis 168°, bei derselben Temperatur der durch Vereinigung von Hydriodsäure mit Hexylen erhaltene, mag das Hexylen aus Mannit oder aus Zweifach-Hydriod-Biallyl dargestellt sein; aber aus Mylalkohol mit Chlorzink dargestelltes Hexylen vereinigte sich mit Hydriodsäure zu einem bei 143 bis 150° siedenden Iodhexylafer, welcher sich wie Iodbetahexylafer gegen feuchtes Silberoxyd verhielt. Wurtz.

			Erlenmeyer u. Wanklyn.		Wurtz.	
			a.	b.	a.	b.
12 C	72	33,96	34,03	34,67	33,53	33,8
13 H	13	6,13	6,19	6,40	6,20	6,2
I	127	59,91	59,87	58,66		
$C^{12}H^{13}I$	212	100,00	100,09	99,73		

a aus Mannit, b aus Melampyrit, Erlenmeyer u. Wanklyn, a mit Hexylen aus Mylalkohol, b aus Hexylglycol dargestellt. Wurtz.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* auf 230° wird etwas Iod frei, der meiste Iodhexylafer bleibt unverändert. — 2. *Wasser* zerlegt bei 195° einen Theil in Betahexylen und Hydriodsäure. — 3. Beim Eintropfen von *Brom* wird unter heftigem Zischen viel Iod ausgeschieden und ein Oel von 1,375 spec. Gew. bei 11° gebildet. — 4. *Natrium* bekleidet sich im Iodbetahexylafer mit einer blauen Kruste, entwickelt beim Erwärmen entzündliches Gas und bildet eine bei etwa 70° siedende Flüssigkeit, welche sich nur theilweis in Vitriolöl löst, wohl ein Gemenge von Betahexylen, Betahexylwasserstoff und vielleicht von Polybetahexylen. — *Quecksilber* erzeugt im Sonnenlichte Iodquecksilber und gleichfalls eine bei 70° siedende Flüssigkeit. Erlenmeyer u. Wanklyn. Natriumamalgam wirkt bei Gegenwart von Essigvinester ein, doch ohne eine organische Quecksilberverbindung zu bilden. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 130, 114). — 5. Beim Erhitzen mit *Zink* und Wasser auf 165°, oder mit Zink und Weingeist auf 100° werden Betahexylwasserstoff, Betahexylen und höher siedende Producte gebildet. — 6. Wird durch weingeistiges *Kali* bei 100° rasch in Hexylen und Iodmetall zersetzt. — So wirkt auch feuchtes

Silberoxyd, welches aber auch Betahexylalkohol und Betahexyläther bildet. — 7. Auch beim Erhitzen von Iodbetahexylafer mit Eisessig und *Bleizucker*, mit *oxalsaurem Silberoxyd* ohne Zusatz, unter Zusatz von Wasser oder von Aether wird Hexylen erzeugt, ohne dass Betahexylester entstehen. Erlenmeyer u. Wanklyn. Aber cyansaures Silberoxyd bildet Cyansäure-Betahexylester. Chydenius. S. bei Betahexylharnstoff.

Iodbetahexylafer löst sich nicht in *Wasser*, erst in mehr als seinem Maass absolutem und wenig in wässrigem *Weingeist*. Er mischt sich mit *Aether* und löst sich in 4 Maass *Eisessig*, welche Lösung sich auch bei 160° nicht verändert. Erlenmeyer u. Wanklyn.

* Zweifach-Bromhexylen (V, 814).

$C^{12}H^{12}Br^2 = C^{12}H^{12},Br^2$.

Wird durch Vereinigung von Brom mit Hexylen, welche schon bei 0° heftig vor sich geht, erhalten, vom überschüssigen Brom durch Kalilauge getrennt, getrocknet und destillirt.

Farbloses schweres Oel vom Geruch des Bromamylens. Spec. Gew. 1,582 bei 19°, kocht bei 192 bis 198° unter einiger Zersetzung. Pelouze u. Cahours. Das mit Hexylen aus Mylalkohol erhaltene Zweifach-Bromhexylen kocht unter Zersetzung bei 190 bis 200°, Wurtz (*Par. Soc. Bull.* 5, 300); so verhalten sich auch die mit Hexylen aus Mannit oder Chlorhexylafer dargestellten Bromverbindungen. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 180).

			Erlenmeyer u. Wanklyn. Mittel.	Pelouze u. Cahours. Mittel.	Wurtz.
12 C	72	29,51	28,86	29,39	28,5 u. 29,1
12 H	12	4,92	5,31	4,92	4,8 u. 4,7
2 Br	160	65,57		65,62	
$C^{12}H^{12}Br^2$	244	100,00		99,93	

Aus Mannit, Erlenmeyer u. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 135, 141), aus Chlorhexylafer, Pelouze u. Cahours, aus Mylalkohol. Wurtz.

Wird durch *weingeistiges Kali* in Monobromhexylen verwandelt. Caventou (*Compt. rend.* 59, 449; *Ann. Pharm.* 135, 125). — Bildet mit *essigsaurem Silberoxyd* bei 120° Essighexylglycolester und eine bei 300 bis 320° siedende Flüssigkeit, bei deren Zerlegung mit Baryt Hexylglycol und ein in Wasser, Weingeist und Aether löslicher barythaltiger Syrup erhalten werden. Wurtz.

* Chlorhexylafer (V, 814).

$C^{12}H^{13}Cl = C^{12}H^{12},HCl$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 20.

Hexylchlorür. — 1. Man leitet im zerstreuten Tageslichte Chlor 3 bis 4 Stunden durch 250 bis 300 Gr. Hexylwasserstoff, wobei sich die Flüssigkeit unter Aufnahme des Chlors erhitzt, gelb färbt und

Salzsäure entwickelt. Beim Destilliren des Products geht zunächst unveränderter Hexylwasserstoff, zwischen 120 und 140° Chlorhexylafer über, welchem bei höherer Temperatur chlorreichere Producte folgen. Man wäscht den mittleren Antheil mit Soda und Wasser, trocknet und rectificirt. Pelouze u. Cahours. — 2. Wird durch Einleiten von Salzsäure in Caproylalkohol als leicht bewegliche angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit erhalten. Rossi (*Cimento* 18, 39; *Ann. Pharm.* 133, 181). — 3. Bildet sich aus Hexylalkohol und Fünffachchlorphosphor. Pelouze u. Cahours. — Geibel u. H. L. Buff's Hexylen (*Suppl.* 1200) vereinigt sich bei 160° mit rauchender Salzsäure zu Chlorhexylafer von 125 bis 130° Siedpunkt, 0,992 spec. Gew. bei 23°.

Farblose neutrale Flüssigkeit von ätherischem und Chloramyl-Geruch, welche zwischen 125 und 128° siedet. Spec. Gew. 0,892 bei 16°, Dampfdichte = 4,164 (Rechn. = 4, 195). Pelouze u. Cahours. Den Siedpunkt eines als *salzsaures Caproylen* bezeichneten Chlorhexylafers giebt Cahours (*Compt. rend.* 56, 900; *Ann. Pharm.* 128, 68) zu 108 bis 112° an, ohne zu sagen, wie derselbe dargestellt wurde. Es passt der Siedpunkt auch nicht zum Chlorbetahexylafer, welcher nach Erlenmeyer u. Wanklyn bei 120 bis 130° liegt.

			Pelouze u. Cahours.	
12 C	72	59,74	59,85
13 H	13	10,62	10,77
Cl	35,5	29,64	29,78
$C^{12}H^{13}Cl$	120,5	100,00	100,40

Zersetzungen. 1. Bildet mit weingeistigem *Ammoniak* Salmiak, salzsaures Hexylamin, Bihexylamin und Trihexylamin. Pelouze u. Cahours. — 2. Weingeistiges *Kali* erzeugt Chlorkalium, Hexylen und höher siedende Producte, Pelouze u. Cahours; es bildet eine dem Hexylen fast gleichkommende Menge Aethylhexyläther. Schorlemmer (*Chem. Soc.* (2) 4, 357). Reboul u. Truchot (*Compt. rend.* 64, 1243). — 3. Zerlegt sich mit weingeistigem *Schwefelkalium* zu Schwefelhexyl, mit *Hydrothion-Schwefelkalium* zu Hexylmercaptan, mit *Cyankalium* zu Cyanhexylafer. Pelouze u. Cahours. — 4. *Essigsaures Natron* erzeugt Hexylen und mehr Essighexylester. Berthelot (*Compt. rend.* 56, 700; *Ann. Pharm.* 127, 74).

* Zweifach-Chlorhexylen (V, 814).

$C^{12}H^{12}Cl^2 = C^{12}H^{12},Cl^2$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 23.

Ether chlorhydrhexylique monochloré. Zweifach-Chlorhexyliden von Geibel u. H. L. Buff.

Leitet man im zerstreuten Lichte durch 300 Gr. Hexylwasserstoff 3 bis 4 Stunden Chlorgas, so hält die Flüssigkeit neben unverändertem Hexylwasserstoff Chlorhexylafer; bei fortgesetztem Einwirken des Chlors werden chlorreichere Producte gebildet, welche man durch gebrochene Destillation trennt. Der bei 180 bis 184° überge-

hende Antheil ist Zweifach-Chlorhexylen, welches man durch Waschen mit Aetzkali reinigt.

Farblose riechende Flüssigkeit von 1,087 spec. Gew. bei 20°. Pelouze u. Cahours. — Wird durch Natrium bei 90° heftig angegriffen und meist in Hexylen verwandelt. Geibel u. H. L. Buff (*Ann. Pharm.* 145, 110).

			Pelouze u. Cahours. Mittel.
12 C	72	46,45	46,45
12 H	12	7,74	7,87
2 Cl	71	45,81	45,73
$C^{12}H^{12}Cl^2$	155	100,00	100,05

* Hexylschweflige Säure (V, 814).

$C^{12}H^{14}S^2O^6 = C^{12}H^{14}O^2,S^2O^4$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 31.

Man erwärmt Hexylmercaptan mit verdünnter Salpetersäure bis zum Verschwinden des zu Anfang entstehenden rothen Oels und verdunstet, wobei die Säure als Syrup bleibt. Indem man dieselbe mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und die entstehenden Salze aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, werden das in perlglänzende Schuppen krystallisirende Barytsalz und das diesem gleichende Bleisalz, letzteres mit 38,54 Proc. Blei, erhalten (Rechn. für $C^{12}H^{13}PbS^2O^6$ = 38,66 Proc. Pb).

		Barytsalz bei 100°.	Pelouze u. Cahours.
12 C	72	30,90	30,74
13 H	13	5,57	5,69
Ba	68	29,18	29,16
2 S	32	13,73	
6 O	48	20,62	
$C^{12}H^{13}BaO^2,S^2O^4$	233	100,00	

Der amylschwefligen Säure (V, 575) entsprechend.

* *Betahexylschwefelsäure* (V, 814). — Durch Auflösen von Betahexylen in erkältetem, zuvor mit 1/3 Maass Wasser verdünntem Vitriolöl wird Betahexylalkohol gebildet, von dem sich ein Theil beim Verdünnen als Oelschicht abscheidet, der Rest beim Destilliren der verdünnten sauren Lösung gewonnen wird. Aber sättigt man, statt zu destilliren, mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat ein und zieht den Rückstand mit warmem Weingeist aus, so geht betahexylschwefelsaurer Baryt in Lösung, welcher beim Glühen 45,4 Proc. schwefelsauren Baryt lässt (Rechn. für $C^{12}H^{13}BaO^2,2SO^3$ = 46,6 Proc. BaO). Erlenmeyer u. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 135, 142).

Das Barytsalz der *Caproyl-* oder *Hexylschwefelsäure* bildet weisse Krystalle. Rossi (*Ann. Pharm.* 133, 181).

* Cyanhexylafer (V, 814).

$C^{14}NH^{13} = C^{12}H^{12},HCy.$

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 32.

Bei 24-stündigem Erhitzen von Chlorhexylafer mit weingeistigem Kali wird unter Abscheidung von Chlorkalium eine braune Flüssigkeit gebildet, welche beim Verdunsten im Wasserbade das Cyanhexyl zurücklässt. Sie wird durch Rectificiren farblos erhalten und zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und oenanthylsaures Salz.

* Cyansäurehexylester (V, 814).

$C^{14}NH^{13}O^2 = C^{12}H^{13}O,CyO.$

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 36.

Ein Gemenge von Iodhexylafer mit cyansaurem Silberoxyd erwärmt sich unter Bildung von Iodsilber und lässt beim Destilliren Cyansäurehexylester als farblose Flüssigkeit übergehen, welcher Krystalle von Drittelcyanurhexylester folgen.

Farbloses Oel, welches schwächer als Cyanvinester riecht und über 100° siedet. — Löst sich nicht in Wasser, aber wird dadurch in Krystalle von *Bihexylharnstoff* verwandelt; kochende Kalilauge erzeugt Hexylamin, Ammoniakwasser Hexylharnstoff. — Löst sich in Weingeist und Aether.

			Pelouze u. Cahours.
14 C	84	66,15	66,35
N	14	11,02	11,15
13 H	13	10,23	10,33
2 O	16	12,60	12,17
$C^{12}H^{13}O,CyO$	127	100,00	100,00

* Schwefelcyanhexylafer (V, 814).

$C^{14}NH^{13}S^2 = C^{12}H^{12},HCyS^2.$

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 33.

Bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von Chlorhexylafer mit Schwefelcyankalium und wird durch Wasser gefällt. — Farblose oder gelbe, widrig riechende Flüssigkeit von 0,922 spec. Gew. bei 12°. Siedpunkt 215 bis 220°.

			Pelouze u. Cahours.
14 C	84	58,74	59,23
13 H	13	9,09	9,35
N	14	9,79	
2 S	32	22,38	
$C^{12}H^{12},HCyS^2$	143	100,00	

* Drittel-Cyanurhexylester (V, 814).

$C^{42}N^3H^{39}O^6 = 3C^{12}H^{13}O,Cy^3O^3$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 36.

Bildet sich neben Cyansäurehexylester beim Destilliren von Iodhexylafer mit cyansaurem Silberoxyd, wobei es nach dem flüssigen Cyansäurehexylester in Krystallen übergeht. Diese halten, wie Cyansäurehexylester, 65,95 Proc. C, 10,42 H. — Bildet mit kochender Kalilauge Hexylamin.

* Aethylhexyläther (V, 814).

$C^{16}H^{18}O^2 = C^4H^5O,C^{12}H^{13}O$.

Schorlemmer. *Chem. Soc.* (2) 4, 357; *Chem. Centr.* 1867, 591; *Krit. Zeitschr.* 9, 606.

Reboul u. Truchot. *Compt. rend.* 64, 1243; *Krit. Zeitschr.* 10, 438; *Ann. Pharm.* 144, 241.

Bildet sich neben Hexylen beim Erhitzen von Chlorhexylafer mit weingeistigem Kali und wird durch Rectificiren über Natrium gereinigt.

Farblose sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Aethylamyläther erinnert. Siedpunkt 131 bis 133°, Schorlemmer, 132 bis 134° bei 0,74 M. Druck. Reboul u. Truchot. Spec. Gew. bei 13° = 0,776 Reboul u. Truchot, bei 16°5 = 0,7752, bei 30° = 0,7638, bei 63° = 0,7344. Schorlemmer. Wird durch Hydrobromsäure bei 100° in Bromvinafer und Bromhexylafer zerlegt. Reboul u. Truchot.

			Reboul u. Truchot.
16 C	96	73,84	73,42
18 H	18	13,84	13,86
2 O	16	12,32	12,72
$C^4H^5O,C^{12}H^{13}O$	130	100,00	100,00

* Essighexylester (V, 814).

$C^{16}H^{16}O^4 = C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 38.

Wird aus Iodhexylafer und essigsaurem Silberoxyd oder aus Chlorhexylafer und essigsaurem Kali erhalten. — Farblose Flüssigkeit von 145° Siedpunkt, deren Zerlegung mit Kalilauge Hexylalkohol erzeugt.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.
16 C	96	66,67	66,49
16 H	16	11,11	11,21
4 O	32	22,22	22,20
$C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$	144	100,00	100,00

* Essigbetahexylester (V, 814).

$C^{16}H^{16}O^4 = C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$.

Erlenmeyer u. Wanklyn. *Ann. Pharm.* 135, 150; *Chem. Soc.* (2) 2, 190; *Krit. Zeitschr.* 7, 101; *Lieb. Kopp* 1863, 521.

Man vermischt die Lösung von Betahexylen oder Betahexylalkohol in Schwefelsäure mit 8 bis 10 Maass Eisessig, destillirt, wäscht und trocknet das Destillat.

Farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 155 bis 157° Siedpunkt, 0,8778 spec. Gew. bei 0°, 0,8310 bei 50°. — Wird durch Erhitzen auf 220° nicht zersetzt, weingeistiges Kali oder in Betahexylalkohol gelöstes Natrium erzeugen essigsaures Salz und Betahexylalkohol, kein Betahexylen. — Löst sich kaum in Wasser.

			Erlenmeyer u. Wanklyn.
16 C	96	66,67	66,56
16 H	16	11,11	11,18
4 O	32	22,22	22,26
$C^{12}H^{13}O,C^4H^3O^3$	144	100,00	100,00

* Essighexylglycolester (V, 814).

$C^{20}H^{18}O^8 = C^{12}H^{12}O^2,2C^4H^3O^3$.

Ad. Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 180.

Wird durch Erhitzen von Zweifach-Bromhexylen mit essigsaurem Silberoxyd als farblose Flüssigkeit von Oeldicke erhalten, welche gegen 215 bis 220° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 1,014. Löst sich nicht in Wasser. Wird durch Kalihydrat zersetzt.

			Wurtz.
20 C	120	59,40	59,29
18 H	18	8,91	9,18
4 O	32	31,69	31,53
$C^{12}H^{12}O^2,2C^4H^3O^3$	170	100,00	100,00

Capronvinester (V, 814). — Der Vinester der aus Amylwasserstoff und Phosgengas erhaltenen Säure siedete bei 161 bis 163°. Harnitz-Harnitzky.

Capronsäureanhydrid (V, 714). $C^{24}H^{22}O^6 = C^{12}H^{11}O^3,C^{12}H^{11}O^3$. — Vergl. VI, 81. Chiozza's ausführl. Abhandl.: *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 196.

* Biäthylessigvinester (V, 814).

$C^{16}H^{16}O^4 = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 218.

Bildet sich neben anderen Producten (*Suppl.* 518) beim Einwirken von Iodvinafer auf zuvor mit Natrium behandelten Essigvinester, und geht mit Aethylessigvinester in den zwischen 120 und

160° siedenden Antheil über, welchen man, wie beim Aethylessigvinester angegeben, weiter behandelt.

Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, etwas an Pfeffermünze erinnernden Geschmack, 0,8822 spec. Gew. bei 0°, 151° Siedpunkt und 5,00 Dampfdichte (Rechn. = 4,98). — Wird durch weingeistiges Kali zerlegt. — Löst sich nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Frankland u. Duppa.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
16 C	96	66,66	66,17
16 H	16	11,11	11,15
4 O	32	22,23	22,78
$C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$	144	100,00	100,00

* Biäthoxalformester (V, 814).

$C^{14}H^{14}O^6 = C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 17; *Ann. Pharm.* 135, 25; *Krit. Zeitschr.* 8, 482; *Lieb. Kopp* 1865, 378.

Leucinsäureformester.

Man erhitzt am Rückflusskühler bei Luftabschluss 96 Stunden auf 30 bis 50° ein Gemenge von 2 At. Iodvinafer mit 1 At. Oxalformester mit so viel Zink, dass dasselbe von der Flüssigkeit bedeckt ist, wo sich das Gemenge gelb färbt und endlich krystallisch erstarrt. Bei dem jetzt folgenden allmählichen Zusatz von 3 Maass Wasser zur Krystallmasse tritt heftiges Aufbrausen ein, es werden Zinkoxyd und oxalsaures Zinkoxyd, sowie Biäthoxalformester gebildet, welcher letztere beim Destilliren neben Weingeist und Iodvinafer übergeht. Man vermischt das Destillat mit Wasser, destillirt von der sich abscheidenden Aetherschicht die unter 100° siedenden Antheile ab, stellt den Rückstand mit Chlorcalcium zusammen und destillirt weiter, wo gegen 165° der Formester übergeht.

Eigenschaften. Farblose bewegliche Flüssigkeit, welche ätherartig riecht. Spec. Gew. = 0,9896 bei 16°5; Siedpunkt = 165°; Dampfdichte = 4,84 (Rechn. = 5,03).

Wird schon durch kaltes *Barytwasser* in biäthoxalsaures Salz und Holzgeist zerlegt. — Löst sich sehr wenig in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Biäthoxalvinester (V, 814).

$C^{16}H^{16}O^6 = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5$.

E. Frankland. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 396; *Ann. Pharm.* 126, 109; *Par. Soc. Bull.* 5, 70; *Lieb. Kopp* 1863, 375. — u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 79; *Ann. Pharm.* 135, 29; *Krit. Zeitschr.* 8, 568; *Lieb. Kopp* 1865, 379. — *Chem. Soc.* (2) 3, 133; *Ann. Pharm.* 136, 1; *Krit. Zeitschr.* 8, 484; *Ann. Chim. Phys.* (4) 5, 502; *Lieb. Kopp* 1865, 383.

Chapman u. Smith. *Chem. Soc.* (2) 5, 173; *Krit. Zeitschr.* 10, 309.
Geuther u. B. Wackenroder. *Jenaer Zeitschr.* 3, 421; *Chem. Centr.* 1867, 897 und 913.

Wird Oxalvinester mit etwas mehr als seinem Gewicht Zinkäthyl vermischt und durch Erkälten der Mischung der anderen Falls eintretenden Gasentwicklung vorgebeugt, hierauf aber allmählich auf 126° erhitzt, so bildet sich ein gelbes Oel, welches, wie aus seinem Verhalten gegen Wasser, sowie aus dem beim Einwirken von Zinkäthyl auf Biäthoxalvinester selbst eintretenden Erscheinungen zu folgern, Zinkmonäthyl-Biäthoxalvinester und Zinkäthyloäthylat hält und nach der Gleichung:

$$2C^4H^5O,C^4O^6 + 4C^2H^5Zn = C^4H^5O,C^{12}H^{10}(C^4H^5,Zn^2)O^5 + 2C^4H^5,Zn^2O^2.$$

gebildet ist. — Es lässt beim Vermischen mit seinem Maass Wasser Aethylwasserstoff entweichen und erzeugt nach der Gleichung:

$$C^4H^5O,C^{12}H^{10}(C^4H^5,Zn^2)O^5 + 4HO = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5 + 2(ZnHO^2) + C^4H^6$$

Zinkoxydhydrat und Biäthoxalvinester, welchen man durch Destilliren mit Wasser als Oelschicht gewinnt. — Statt des Zinkäthyls dient auch ein Gemenge von Zinkamalgam und Iodvinafer, Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 133, 80), doch verläuft der Process bei Zusatz von etwas Zinkäthyl rascher, wodurch auch die Ausbeute erheblich vergrössert wird. Chapman u. Smith.

S. über die Bildung dieses Esters und verwandte Vorgänge: Butlerow (*Krit. Zeitschr.* 7, 406; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 121; ferner *Krit. Zeitschr.* 8, 632); Entgegnung von Frankland u. Duppa (*Krit. Zeitschr.* 9, 120); Geuther's Ansichten (*N. Br. Arch.* 127, 197).

Eigenschaften. Farbloses Oel von scharfem Geschmack und durchdringendem Aethergeruch. Spec. Gew. 0,9613 bei 18°7, Siedpunkt 175°, Dampfdichte = 5,241 (Rechn. = 5,53). Frankland u. Duppa.

Wird durch *Barytwasser* oder *Kalilauge* beim Erhitzen in Weingeist und biäthoxalsaures Salz zerlegt. Frankland u. Duppa. — Rauchende *Salzsäure* spaltet den Ester bei 110° völlig in Säure und Chlorvinafer, bei 150° werden auch Kohlensäure, Biäthylaceton (*Suppl.* 600) und Aethylcrotonsäure gebildet. Geuther u. Wackenroder. — Beim Eintropfen von *Dreifach-Chlorphosphor* werden Wärme und Salzsäuregas entwickelt und, wenn einige Stunden erhitzt wird, phosphorige Säure und Aethylcrotonvinester gebildet. $3(C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5) + PCl^3 = 3(C^4H^5O,C^{12}H^9O^3) + PH^3O^6 + 3HCl$. Auch wasserfreie Phosphorsäure bildet denselben Ester. Frankland u. Duppa.

Zinkäthyl bewirkt beim Eintropfen in erkälteten Biäthoxalvinester Aufzischen, Entweichen von viel Aethylwasserstoff und macht den Ester zur weissen zähen Masse erstarren, welche mit Wasser aufbraust, Zinkoxydhydrat und Biäthoxalvinester in angewandter Menge wieder liefert.

Die weisse zähe Masse ist *Zinkmonäthyl-Biäthoxalvinester,* durch Eintritt von C^4H^5,Zn^2 für 1 At. H im Biäthoxalvinester gebildet. Sie verschluckt Sauerstoff, zerlegt sich mit Wasser unter Aufbrausen zu Biäthoxalvinester,

Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat. Ihre ätherische Lösung nimmt Iod auf unter Entfärbung und Bildung von Iodvinafer, sowie von Iodzink und Zinko-Biäthoxalvinester, welche beiden letzteren Körper als durchsichtiges Gummi, in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, gemengt oder verbunden bleiben.

a. Bildung des Zinkmonäthyl-Biäthoxalvinesters:

$C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5 + 2(C^4H^5),Zn^2 = C^4H^5O,C^{12}H^{10}(C^4H^5,Zn^2)O^5 + C^4H^6$.

b. Zersetzung desselben mit Wasser:

$C^4H^5O,C^{12}H^{10}(C^4H^5,Zn^2)O^5 + 4HO = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^5 + C^4H^6 + 2ZnHO^2$.

c. Zers. des Zinkmonäthyl-Biäthoxalvinesters mit Iod:

$C^4H^5O,C^{12}H^{10}(C^4H^5,Zn^2)O^5 + 2I = C^4H^5O,C^{12}H^{10}ZnO^5 + C^4H^5I + ZnI$.

Die Producte entstehen in den durch die Gleichungen gegebenen Mengen. Frankland u. Duppa.

Biäthoxalvinester löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Frankland u. Duppa. Löst sich in rauchender *Salzsäure*, daraus durch Wasser anfangs unverändert fällbar. Geuther u. Wackenroder.

* Biäthoxalmylester (V, 815).

$C^{22}H^{22}O^6 = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 197; *Ann. Pharm.* 142, 15; *Lieb. Kopp* 1865, 380.

Bei der langsam erfolgenden Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Iodvinafer mit der äquivalenten Menge Oxalmylester bei 50 bis 60° wird eine zinkhaltige Masse gebildet, durch deren Destillation mit Wasser man Mylalkohol und obigen Ester erhält. Beide werden durch gebrochene Destillation geschieden.

Farbloses Oel von angenehmem Geruch. Spec. Gew. = 0,93227 bei 13°; Siedpunkt = 225°; Dampfdichte = 6,74 (Rechn. = 6,97). — Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether. Wird durch Alkalien in Fuselöl und Biäthoxalsäure zerlegt.

			Frankland u. Duppa.	
22 C	132	65,34	65,23
22 H	22	10,89	10,93
6 O	48	23,77	23,84
$C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^5$	202	100,00	100,00

Anhang zu den Hexylverbindungen.

* Methylcaproyl (V, 815).

$C^{14}H^{16} = C^2H^3,C^{12}H^{13}$.

Bei der Electrolyse des mit viel essigsaurem Kali gemischten önanthylsauren Kalis werden kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs

erhalten, welcher gegen 85° siedet, 3,426 Dampfdichte (Rechn. = 3,455) zeigt, also wohl Methylcaproyl ist. Die Hauptmenge der Säuren wird in anderer Weise zerlegt, wohl weil die Zersetzung der Oenanthylsäure früher als die der Essigsäure erfolgt. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 296).

	Methylcaproyl?		Wurtz.	
14 C	84	84,00	84,40	84,63
16 H	16	16,00	15,57	15,44
$C^2H^3,C^{12}H^{13}$	100	100,00	99,97	100,07

Hexylen, welches gleichfalls zugegen, hält 85,71 Proc. C, 14,29 H.

* Butylcaproyl (V, 815).

$C^{20}H^{22} = C^8H^9,C^{12}H^{13}$.

Ad. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 291; *Ann.. Pharm.* 96, 371.

Bildet sich bei der Electrolyse eines Gemenges von baldriansaurem mit önanthylsaurem Kali, wobei man zweckmässig das baldriansaure Salz vorwalten lässt, auf 0° erkältet und schwach alkalisch macht. Die nach dem Aufhören lebhafter Gasentwicklung aufschwimmende Oelschicht, entwässert und der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt unter 100° einen Theil, vielleicht Hexylen, zwischen 100 und 120° Butyl, zwischen 140 und 180° den Butylcaproyl haltenden Theil übergehen, welchem noch Caproyl folgt. Man reinigt durch Kochen mit Kalium.

Das zwischen 150 und 155° übergehende Product zeigt 4,866, das zwischen 155 und 160° übergehende 4,917 Dampfdichte (Rechn. = 4,907).

			Wurtz.	
20 C	120	84,50	84,93	84,44
22 H	22	15,50	15,54	15,35
$C^8H^9,C^{12}H^{13}$	142	100,00	100,47	99,79

* Caproyl (V, 815).

$C^{24}H^{26} = C^{12}H^{13},C^{12}H^{13}$.

Brazier u. Gossleth. *Ann. Pharm.* 75, 268; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 210; *Lieb. Kopp* 1850, 400.

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 294; *Ann. Pharm.* 96, 372; *Chem. Gaz.* 1855, 285; *Lieb. Kopp* 1855, 572.

Williams. *Phil. Mag.* (4) 13, 134; 14, 223; *Ann. Pharm.* 102, 126; *Lieb. Kopp* 1857, 417.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 66.

Bildung. Bei der Electrolyse von wässrigem önanthylsauren Kali, durch gebrochene Destillation und Auffangen des bei 202° übergehenden Antheils zu sondern. Brazier u. Gossleth. Wurtz. S. VI, 360; V, 560.

Das im Destillat der Boghead-Cannelkohle sich findende Caproyl von Williams und der im Petroleum vorkommende *Laurylwasserstoff* von Pelouze u. Cahours scheinen mit obiger Verbindung einerlei zu sein.

Nach Brazier u. Gossleth gewürzhaft und angenehm riechend, nach Pelouze u. Cahours von terpenthinartigem Geruch. Optisch inactiv. Wurtz.

Dargestellt aus:	Spec. Gew.	Siedpunkt.	Dampfdichte. (Rechn. = 5,874)	Beobachter.
Oenanthylsäure	—	202°	—	Braz. u. Gossleth.
Oenanthylsäure	0,7574 bei 0°	202 bis 210°	5,983	Wurtz.
Bogheadkohle	0,7568 bei 18°	202°	5,83	Williams.
Petroleum	0,778 bei 20°	196 bis 200°	5,97	Pelouze u. Cahours.

			Brazier u. Gossleth.	Wurtz.	Pelouze u. Cahours.
24 C	144	84,70	84,52	84,25	84,68
26 H	26	15,30	15,52	15,49	15,39
$C^{24}H^{26}$	166	100,00	100,04	99,74	100,07

Brennt mit leuchtender wenig russender Flamme. Wird nicht durch *Brom*, *Vitriolöl*, *Salpetersäure* angegriffen; *Salpeterschwefelsäure* oxydirt Caproyl theilweis zu einem sauren Oel, dessen Silbersalz 46,16 und 49,13 Proc. Silber hält, also vielleicht capronsaures mit etwas nitrocapronsaurem Silber ist. Aus Laurylwasserstoff erzeugt sie beim Kochen wenig eines krystallisirbaren Products, ein schweres gelbes Oel und flüchtige Fettsäuren. — *Chlor* erzeugt bei mässiger Wärme Chlorlaurylafer, auch Caproyl wird durch Chlor zersetzt.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *Wasser*.

Anhang zu Biäthoxalsäure.

* Amylhydroxalsäure (V, 815).

$C^{14}H^{14}O^6 = C^{14}H^{14}O^2,O^4$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 11; *Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 492.

1. Zerlegt man Amylhydroxalvinester mit Barytwasser und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, so entzieht Aether dem Filtrat Amylhydroxalsäure, welche beim Verdunsten als nicht gestehendes Oel bleibt. Ihr Kalksalz, $C^{14}H^{13}CaO^6$, ist eine weisse in Wasser lösliche Krystallmasse mit 12,27 Proc. Calcium (Rechn. = 12,12 Proc. Ca); das sehr ähnliche Barytsalz, $C^{14}H^{13}BaO^6$, hält 31,68 Proc. Barium (Rechn. = 32,08 Proc. Ba). — 2. Der bei Darstellung von Amylhydroxalvinester nach dem Abdestilliren der Ester mit Wasser bleibende Rückstand (*Suppl.* 1230) hält ein Zinksalz, durch dessen Zerlegung man eine zweite Säure von der Zusammensetzung der Amylhydroxalsäure erhält. Sie bildet schöne perlglänzende Blätter von 60°5 Schmelzpunkt, auch in der Kälte nur langsam erstarrend, und fettig anzufühlen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. — Ihr

Barytsalz krystallisirt in breiten perlglänzenden Blättchen mit 32,08 Proc. Barium, ihr Kupferoxydsalz in kleinen hellblauen Blättchen, sehr schwer löslich in Wasser.

Säure.			Frankland u. Duppa.	Kupfersalz.			Frankland u. Duppa.
14 C	84	57,53	57,67	14 C	84	47,52	47,13
14 H	14	9,59	9,77	13 H	13	7,36	7,41
6 O	48	32,88	32,56	Cu	31,75	17,95	18,01
				6 O	48	27,17	27,45
$C^{14}H^{14}O^6$	146	100,00	100,00	$C^{14}H^{13}CuO^6$	176,75	100,00	100,00

* Amylhydroxalvinester (V, 815).

$C^{18}H^{18}O^6 = C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 1; *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 191; *Lieb. Kopp* 1865, 382.

Wird neben Aethylamylhydroxalvinester und Biamylhydroxalvinester beim Einwirken von Zink auf eine Mischung von Iodmylafer und Oxalvinester gebildet.

Man digerirt bei 70° ein Gemenge von äquivalenten Mengen Oxalvinester und Iodmylafer mit Zinkgranalien, wobei Amylen und Amylwasserstoff entweichen und die Mischung zur zähen halbfesten Zinkverbindung wird, welche man durch Vermischen und Destilliren mit Wasser zerlegt. Es entweicht zunächst Amylwasserstoff, dann gehen mit dem Wasser Mylalkohol, Iodmylafer und ein Gemenge von Estern über, welches Gemenge man trocknet und der gebrochenen Destillation unterwirft. So werden erhalten: a. Iodmylafer und Mylalkohol; — b. gegen 205° Amylhydroxalvinester; — c. bei 222 bis 226° Aethylamylhydroxalvinester; und d. bei 260 bis 264° Biamylhydroxalvinester.

Eigenschaften. Schwach gelbes Oel von 0,9449 spec. Gew. bei 13°, angenehmem Gewürzgeruch und brennendem Geschmack. Siedpunkt 203°; Dampfdichte = 5,47 (Rechn. = 6,0). — Wird durch Barytwasser zerlegt.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
18 C	108	62,07	61,82
18 H	18	10,34	10,56
6 O	48	27,59	27,62
$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^5$	174	100,00	100,00

* Aethylamylhydroxalsäure (V, 815).

$C^{18}H^{18}O^6 = C^{18}H^{18}O^2,O^4$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 13.

Wird aus dem Vinester durch weingeistiges Kali, Zerlegen der kalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether erhalten.

Langsam krystallisch gestehendes dickes Oel. — Bildet ein in Wasser lösliches Barytsalz = $C^{18}H^{17}BaO^6$, mit 29,15 Proc. Barium (Rechn. = 28,41 Proc. Ba); ein gleichfalls lösliches Silbersalz mit 38,18 Proc. Silber, also $C^{18}H^{17}AgO^6$ (Rechn. = 38,43 Proc. Ag).

* Aethylamylhydroxalvinester (V, 815).

$C^{22}H^{22}O^6 = C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 1.

Aethylirtes amylhydroxalsaures Aethyl.

Wird neben andern Producten beim Einwirken von Zink auf ein Gemenge von Iodmylafer und Oxalvinester gebildet. S. *Suppl.* 1230.

Strohgelbes Oel von Gewürz- und Fuselgeruch, brennendem Geschmack. Siedpunkt = 224 bis 225°; spec. Gew. bei 13° = 0,9399; Dampfdichte = 6,29 (Rechn. = 6,92). Durch Barytwasser zerlegbar.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
22 C	132	65,34	64,82
22 H	22	10,89	10,98
6 O	48	23,77	24,20
$C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^5$	202	100,00	100,00

* Biamyloxalsäure (V, 815).

$C^{24}H^{24}O^6 = C^{24}H^{24}O^2,O^4$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 13.

Wird durch Zerlegen ihres Vinesters oder Mylesters mit Barytwasser erhalten. Man zerlegt das in heissem wässrigen Weingeist gelöste Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure und engt das Filtrat ein, wo die Säure krystallisirt.

Farblose seidenartige Fasern, welche bei 122° schmelzen, beim Erkalten rasch wieder erstarren, bei stärkerem Erhitzen verdampfen und in Krystallflocken sublimiren. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. — Das Barytsalz, $C^{24}H^{23}BaO^6$, bildet kleine elastische Nadeln mit 24,11 Proc. Ba (Rechn. = 24,16 Proc. Ba), in heissem, aber sehr wenig in kaltem Wasser löslich.

			Frankland u. Duppa.
24 C	144	66,66	66,51
24 H	24	11,11	11,24
6 O	48	22,23	22,25
$C^{24}H^{24}O^6$	216	100,00	100,00

* Biamyloxalvinester (V, 815).

$C^{28}H^{28}O^6 = C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 1.

Wird neben andern Producten durch Zink aus einem Gemenge von Iodmylafer und Oxalvinester erzeugt. S. *Suppl.* 1230.

Etwas dickflüssiges Oel von 0,9137 spec. Gew. bei 13°; Siedpunkt etwa 262°; Dampfdichte = 5,9 (sehr abweichend von der Rechn. = 8,4). — Durch Barytwasser zerlegbar.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
28 C	168	68,85	67,83
28 H	28	11,47	11,50
6 O	48	19,68	20,67
$C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^5$	244	100,00	100,00

* Biamyloxalmylester (V, 815).

$C^{34}H^{34}O^6 = C^{10}H^{11}O,C^{24}H^{23}O^5$.

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 142, 17; *Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 493.

Bei der lebhaften Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Iodmylafer mit der äquivalenten Menge Oxalmylester wird unter Entweichen von viel Amylen und Amylwasserstoff ein Gummi gebildet, welches beim Destilliren mit Wasser verschiedene Ester bildet. Der bei 280 bis 290° siedende Antheil ist obige Verbindung.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
34 C	204	71,33	71,04
34 H	34	11,88	11,47
6 O	48	16,79	17,49
$C^{10}H^{11}O,C^{24}H^{23}O^5$	286	100,00	100,00

Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^2$.

Pyroterebilsäure (V, 816). — $C^{12}H^{10}O^4 = C^{12}H^{10}O^2,O^2$. Siedet bei 210°, das Silbersalz, $C^{12}H^9AgO^4$, hält 49,25 Proc. Silber (Rechn. = 48,87 Proc. Ag). — Zerfällt mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in essigsaures und buttersaures Salz. Chautard (*N. J. Pharm.* 28, 192; *Pharm. Centr.* 1855, 863).

Adipinsäure (V, 816).

$C^{12}H^{10}O^8 = C^{12}H^{10}O^2,O^6$.

Arppe. *Untersuch. über einige Oxydat. der Fette,* Helsingfors 1864; *Chem. Centr.* 1865, 193 und 209; *Lieb. Kopp* 1864, 377; Vorläuf. Mitth.: *Ann. Pharm.* 95, 242.

Oxypyrolsäure. — Bildet sich, wo sie als Oxydationsproduct von Fetten auftritt, stets aus vorher erzeugter Sebacylsäure (VII, 448), auch zerfällt Sebacylsäure beim Kochen mit Salpetersäure in Bernsteinsäure und Adipinsäure.

Man kocht Sebacylsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist, entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen, lässt krystallisiren und trennt durch Umkrystallisiren die leichter lösliche Bernsteinsäure von der schwerer löslichen Adipinsäure. Letztere wird durch Schmelzen, Zerreiben und Schütteln mit 2 Maass Aether, wobei die Bernsteinsäure meist ungelöst bleibt, weiter gereinigt.

Alle früher erhaltene Adipinsäure war nach Arppe unrein, wie Eigenschaften und Analysen (V, 817) zeigen. Dieses gilt namentlich für die Säure, welche Wirz durch Oxydation der fetten Säuren des Cocosnussöls mit Salpetersäure nach VI, 565 erhielt. Sie bildet Krusten, welche aus einzelnen halbkugeligen weissen Warzen bestehen, schmilzt bei 140° und sublimirt beim Erhitzen in langen feinen Nadeln, dabei wenig Kohle lassend. Die bei 100° getrocknete Adipinsäure von Wirz hielt 46,2 bis 47,8 Proc. C, 6,6 bis 6,8 H, etwa = $C^{12}H^{10}O^8 + Aq$, die geschmolzene 48,2 Proc. C, 6,8 H, die sublimirte 49,5 C, 6,6 H. Sie löst sich in 12,93 Th. Wasser von 18°, das Barytsalz,

aus dem Ammoniaksalz durch Chlorbarium und Weingeist gefällt, bildet weisse undurchsichtige Warzen, $C^{12}H^8Ba^2O^8$, mit 53,05 Proc. Baryt (Rechn. = 54,45 Proc. BaO), das ähnliche Kalksalz verliert zwischen 100 und 200° 8,7 Proc. Wasser und hält 26,81 Proc. Kalk. Das Eisenoxydsalz ist dunkelziegelroth. Wirz (*Ann. Pharm.* 104, 275).

Adipinsäure, welche Riche (*N. Ann. Chim. Phys.* 59, 435; *Ann. Pharm.* 117, 267) aus Talg mit Salpetersäure darstellte, bildete Halbkugeln von 130° Schmelzpunkt und lieferte bei der trocknen Destillation mit Baryt ein zwischen 50 und 150° übergehendes Oel, dessen flüchtigster Antheil nach dem Rectificiren über Natrium die Zusammensetzung $C^{12}H^{14}$ zeigte.

Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Hydriodsäure und Phosphor erhielt Crum-Brown (*Ann. Pharm.* 125, 20) wenig einer ein lösliches Bleisalz bildenden Säure, welche beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung neben Vitriolöl in zarten weissen Schuppen von 145° Schmelzpunkt anschoss. Sie ist sublimirbar, bildet mit den Erdalkalien und mit Kupferoxyd lösliche Salze, ihr Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid röthlich, Silbersalpeter weiss, letzterer Niederschlag hält 60,08 Proc. Silber, wie adipinsaures Silberoxyd (Rechn. = 60,00 Proc. Ag).

Eigenschaften. Durchsichtige glasglänzende spröde Blätter oder Säulen, welche bei 148° schmelzen und fast unzersetzt in mikroskopischen Nadeln sublimiren. Schmeckt stark sauer.

			Arppe.
12 C	72	49,31	48,78 bis 49,50
10 H	10	6,85	6,75 „ 6,95
8 O	64	43,84	
$C^{12}H^{10}O^8$	146	100,00	

Löst sich leicht in warmem *Wasser*, beim Erkalten reichlich in schönen Gruppen anschiessend.

Adipinsaures Ammoniak. — Grosse 2- und 1-gliedrige gut ausgebildete Krystalle, denen des Augits ähnlich, welche bei 130 bis 140° unter Abgabe von Wasser und Ammoniak schmelzen und sich in *Adipinamid* verwandeln.

Adipinsaures Kali. — $C^{12}H^8K^2O^8 + C^{12}H^9KO^8$. Krystallisirt aus der neutralen Lösung in verworrenen feinen durchsichtigen Nadeln.

Natronsalz. — $C^{12}H^8Na^2O^8$. Weisse leicht lösliche Krystallmasse, welche 4 oder 6 Aeq. Wasser hält.

Barytsalz. — $C^{12}H^8Ba^2O^8$. Die Mischung von adipinsaurem Ammoniak mit salzsaurem Baryt trübt sich erst beim Kochen; die Lösung der Säure in Barytwasser lässt beim Abdampfen obiges Salz als körniges Krystallpulver.

Kalksalz. — $C^{12}H^8Ca^2O^8 + 2Aq$. Aus Nadeln bestehende Krusten, deren Lösung in kaltem Wasser sich beim Kochen trübt.

Das *Manganoxydulsalz* bildet hellrothe Krusten, welche sich in Wasser lösen; das *Cadmiumoxydsalz*, $C^{12}H^8Cd^2O^8 + 4Aq$, krystallisirt in deutlichen Krystallen beim Erkalten der gemischten

Lösungen von adipinsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Cadmiumoxyd. — Das *Bleioxydsalz*, $C^{12}H^8Pb^2O^8$, durch doppelte Zersetzung zu erhalten, scheidet sich allmählich in durchsichtigen spitzen Nadeln aus, unlöslich in Wasser. — Das *Eisenoxydsalz* wird in braunrothen (nicht ziegelrothen, gegen V, 817) Flocken gefällt, das *Kupferoxydsalz*, $C^{12}H^8Cu^2O^8$, als grüner Niederschlag, das *Silberoxydsalz*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, als weisses feines Krystallpulver.

Die Säure löst sich in *Weingeist* und viel reichlicher als Bernsteinsäure in *Aether*.

Adipinvinester (V, 818). — Farbloses angenehm riechendes Oel von 245° Siedpunkt. Wird nicht durch Ammoniak zersetzt. Arppe (*Chem. Centr.* 1865, 217).

Sauerstoffkern $C^{12}H^8O^4$.

* Pyrisomalsäure (V, 819).

$C^{12}H^8O^{10} = C^{12}H^8O^4,O^6$.

Kämmerer. *Ann. Pharm.* 139, 267.

Das bei der trocknen Destillation von Isomalsäure neben Wasser als gelbes Oel übergehende Pyrisomalanhydrid lässt beim Stehen Tafeln von Pyrisomalsäure anschiessen.

Lange vierseitige strahlig vereinigte rhombische Säulen. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Zerfliesst an feuchter Luft. — Bildet beim Neutralisiren mit *Barytwasser* ein schwerlösliches amorphes, mit *Kalkwasser* ein fast unlösliches krystallisches Salz. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure fällt aus *Silbersalpeter* kleisterähnlichen Niederschlag, welcher beim Kochen Metall ausscheidet.

Bleisalz. — Wird durch Bleizucker aus wässriger Pyrisomalsäure als voluminöser Niederschlag gefällt, welcher in warmem Wasser körnig krystallisch wird.

			Kämmerer. Mittel.
12 C	72	19,73	19,45
6 H	6	1,64	1,53
2 Pb	207	56,71	56,27
10 O	80	21,92	22,75
$C^{12}H^6Pb^2O^{10}$	365	100,00	100,00

* Tricarballylsäure (V, 819).

$C^{12}H^8O^{12} = C^{12}H^8O^4,O^8$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 55, 510; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 188; *Lieb. Kopp* 1862, 312.

M. Simpson. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 236; *Ann. Pharm.* 128, 351; *Lieb. Kopp* 1863, 357. — *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 77; *Ann. Pharm.* 136, 272; Ausführl. *Chem. Soc.* (2) 3, 331, *J. pr. Chem.* 97, 432; *Lieb. Kopp* 1865, 395.

Wichelhaus. *Ann. Pharm.* 132, 61; *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 476; *Lieb. Kopp* 1864, 395.

Hlasiwetz (u. Malin). *Krit. Zeitschr.* 7, 754; *Lieb. Kopp* 1864, 396.

Carballylsäure. Kekulé.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Natriumamalgam auf wässrige Akonitsäure, Dessaignes, auf Akonitvinester. Hlasiwetz. — 2. Beim Erhitzen von Dreifach-Cyanallyl mit weingeistigem Kali oder mit Salzsäure. Simpson.

Darstellung. Man erhitzt in seinem dreifachen Gewicht Weingeist gelöstes Dreifach-Bromallyl (*Suppl.* 547) mit 3 At. Cyankalium 20 Stunden oder so lange auf 100°, als die weingeistige Lösung noch durch Wasser gefällt wird, entfernt das nach dem Erkalten ausgeschiedene Bromkalium, destillirt den Weingeist ab, löst den Rückstand in kaltem Wasser und filtrirt, wodurch viel Theer entfernt wird. Das so erhaltene Dreifach-Cyanallyl wird mit Stücken Aetzkali am Rückflusskühler gekocht, so lange noch Ammoniak fortgeht, worauf man einengt und aus dem erzeugten tricarballylsauren Kali die Säure durch überschüssige Salpetersäure scheidet, welche Salpetersäure zugleich einen Theil der Verunreinigungen zerstört. Man verdunstet bei niedriger Temperatur, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, destillirt ab und kocht mit conc. Salpetersäure, so lange noch rothe Dämpfe auftreten. Die beim Abdampfen der salpetersauren Lösung bleibende Säure wird aus Wasser in Krystallen erhalten. Simpson.

— 2. Man lässt wässrige Akonitsäure mit Natriumamalgam einige Tage stehen, tropft wenn die Lösung neutral geworden bisweilen Salzsäure zu, verdampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, zieht mit Weingeist aus, verdampft die Tinctur und zieht den Rückstand mit Aether aus, welche Lösung langsam Krystalle liefert. Dessaignes. Wichelhaus fällt das durch Natriumamalgam erzeugte Natronsalz in sehr verdünnter wässriger Lösung mit Bleizucker, zerlegt das gewaschene Bleisalz mit Hydrothion, lässt krystallisiren, verwandelt noch in Silbersalz und scheidet aus diesem die Säure wieder durch Hydrothion. Hlasiwetz vermischt Akonitvinester mit (8 Proc. Natrium haltendem) Amalgam zum Brei, zieht nach vollendeter Einwirkung mit Aether aus, verdunstet, kocht den rückbleibenden Syrup am Rückflusskühler anhaltend mit Kalilauge, neutralisirt, fällt die alkalische Lösung mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit Hydrothion.

Eigenschaften. Durchsichtige Krystallgruppen von prismatischem Ansehen. Wichelhaus. Krystalle des geraden rhombischen Systems, Combinationen zweier Vertikal- mit einem Horizontalprisma und einem Rhombenoctaëder. Simpson. S. Miller's Messungen (*Chem. Soc.* (2) 3, 334). Schmilzt bei 155°, Dessaignes, 157°, Wichelhaus, 158°, Simpson; noch unter dem Schmelzpunkte sublimiren kleine Mengen. Wichelhaus. Schmeckt sauer.

			Dessaignes.	Simpson. Mittel.	Wichelhaus. Mittel.	Malin. Mittel.
12 C	72	40,90	40,28	41,07	40,60	40,60
8 H	8	4,54	4,49	4,64	4,62	4,80
12 O	96	54,56	55,23	54,29	54,78	54,60
$C^{12}H^8O^{12}$	176	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bräunt sich beim *Erhitzen* über 200°; bei raschem Erhitzen im Röhrchen werden ein weisses Sublimat und wenig brauner Rückstand erhalten. Dessaignes. — Dabei findet Austritt von Wasser, aber keine Gasentwicklung statt. Wichelhaus. — Wird auch durch kochende conc. *Salpetersäure* nicht verändert. Dessaignes. Simpson.

Löst sich in $2^1/_2$ Th. *Wasser* von 14°. Dessaignes. — Die Säure ist *dreibasisch*. Sie bildet mit *Natron* ein nicht krystallisirbares einfach-saures, ein krystallisirbares halbsaures Salz, bei 100° = $C^{12}H^{6}Na^{2}O^{12}$ + 2Aq, mit 18,95 Proc. Natrium (Rechn. = 19,32 Proc. Na) und neutralisirt 3 At. Natron zu drittelsaurem Salz, Simpson. Auch das halbsaure *Kalisalz* ist krystallisch, die übrigen Salze lassen meist auch bei langsamem Verdunsten Syrupe, welche endlich fest werden. Die mit *Ammoniak* neutralisirte Säure lässt beim Verdunsten krystallisches saures Salz. Wichelhaus.

Barytsalz. — Die wässrige Säure fällt salzsauren Baryt nicht, Dessaignes, die neutralisirte Säure erst nach Zusatz von Weingeist. Simpson. Wichelhaus. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Säure erhielt Hlasiwetz durch salzsauren Baryt das Barytsalz als weissen Niederschlag, welcher bei 130° 12,3 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 12,4 Proc. HO) verlor.

			Malin.
12 C	72	19,02	18,7
5 H	5	1,32	1,5
3 Ba	205,5	54,29	57,3
12 O	96	25,37	22,5
$C^{12}H^{5}Ba^{3}O^{12}$	378,5	100,00	100,0

Kalksalz. — Gegen salzsauren Kalk verhält sich die freie und die neutralisirte Säure wie gegen salzsauren Baryt. — Neutralisirt man die Säure mit Kalkwasser und engt ein, so scheidet sich drittelsaures Salz, bei 100° = $C^{12}H^{5}Ca^{3}O^{12}$ + 2Aq, mit 23,83 Proc. Calcium (Rechn. = 23,90 Ca) als weisses amorphes Pulver aus, welches sich wenig in Wasser, leichter in verdünnten Säuren löst. Wird nicht durch Kohlensäure zersetzt. Simpson.

Nur die conc. wässrige Säure fällt *Chlorzink*. Dessaignet.

Bleisalz. — Die wässrige Säure fällt aus Bleizucker reichlichen Niederschlag, welcher sich in starker Essigsäure löst. — Aus ihrem Natronsalz wird durch überschüssigen Bleizucker das drittelsaure Salz = $C^{12}H^{5}Pb^{3}O^{12}$ mit 63,87 Proc. Blei bei 100° (Rechn. = 64,23 Proc. Pb) als weisser Niederschlag gefällt, welcher sich nicht in Wasser, aber in verdünnter Salpetersäure löst. Simpson.

Eisenoxydsalz. — Die wässrige Säure trübt sich mit salzsaurem (schwefelsaurem oder salpetersaurem) Eisenoxyd und scheidet beim Stehen oder Kochen voluminösen hellen Niederschlag aus, welcher 26,55 Proc. Eisen hält. Hier entstand anfangs drittelsaures Salz, welchem die freiwerdende Salzsäure Eisenoxyd entzog. Wichelhaus.

Kupferoxydsalz. — $C^{12}H^5Cu^3O^{12}$. Die wässrige Säure fällt Kupferoxydsalze nicht, Dessaignes; aus dem heissen wässrigen Natronsalz fällt Kupfervitriol das drittelsaure Salz als blaugrünes, in Säuren lösliches Pulver, welches bei 100° 34,04 Proc. Metall hält (Rechn. = 35,45 Proc. Pb). Simpson.

Die heisse wässrige Säure löst frisch gefälltes *Quecksilberoxyd* und liefert beim Einengen des Filtrats schöne weisse silberglänzende Krystalle. Simpson. Die wässrige Säure fällt *Quecksilberoxydulsalze* nur aus conc. Lösung. Dessaignes.

Silbersalz. — Die wässrige Säure fällt nach unvollständigem Neutralisiren mit Ammoniak aus Silbersalpeter Flocken, welche dicht und körnig, aber nicht krystallisch werden. Dessaignes. Löst sich in verdünnter Salpetersäure, Simpson, in wässrigem Ammoniak, beim Verdunsten erscheinen Krusten, welche rasch schwarz werden. Wichelhaus.

			Simpson.	Dessaignes.
12 C	72	14,49	14,96	
5 H	5	1,01	1,20	
3 Ag	324	65,19	64,05	64,82
12 O	96	19,31	19,89	
$C^{12}H^5Ag^3O^{12}$	497	100,00	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist*, schwierig in *Aether*. Simpson.

* Tricarballylvinester (V, 819).

$C^{24}H^{20}O^{12} = 3C^4H^5O,C^{12}H^5O^9$.

Simpson. *Chem. Soc.* (2) 3, 335.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse weingeistige Säure. — Farbloses Oel von scharfem Geschmack, gegen 300° siedend. — Löst sich wenig in Wasser.

			Simpson. Mittel.
24 C	144	55,38	54,73
20 H	20	7,69	7,83
12 O	96	36,93	37,44
$3C^4H^5O,C^{12}H^5O^9$	260	100,00	100,00

* Glycerintricarballylsäure (V, 819).

$C^{18}H^{14}O^{16} = C^6H^7O^5,C^{12}H^7O^{11}$.

Simpson. *Chem. Soc.* (2) 3, 336.

Erhitzt man 1 Th. Tricarballylsäure mit 2 Th. Glycerin einige Stunden auf 200°, übersättigt mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und verdunstet, so entzieht absoluter Weingeist dem Rückstande unverbundenes Glycerin, durch Auflösen des Restes in Wasser und Fällen mit Weingeist wird das Barytsalz obiger Säure als amorpher hellgelber Niederschlag erhalten.

			Simpson.
18 C	108	28,05	28,81
12 H	12	3,12	3,82
2 Ba	153,2	35,58	34,01
16 O	128	33,25	33,36
$C^{18}H^{12}Ba^2O^{16}$	401,2	100,00	100,00

* Tricarbmylester (V, 819).

$C^{42}H^{38}O^{12} = 3C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O^9$.

Simpson. *Chem. Soc.* (2) 3, 335.

Man leitet Salzsäure in eine Mischung von 1 Th. Tricarballylsäure und 2 Th. Mylalkohol bei 100°, bis sich die Säure gelöst hat, erhitzt auf 220° und reinigt durch Lösen in absolutem Weingeist und Aether. — Dickes schweres Oel von sehr scharfem Geschmack, welches bei 310° weder kocht, noch sich zersetzt.

			Simpson.
42 C	252	65,28	63,51
38 H	38	9,84	9,46
12 O	96	24,88	27,03
$3C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O^9$	386	100,00	100,00

Bromkern $C^{12}BrH^{11}$.

* Monobromhexylen (V, 819).

$C^{12}BrH^{11}$.

Wird durch weingeistiges Kali aus Zweifach-Bromhexylen erzeugt und durch weiteres Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150° in Hexoylen verwandelt. — Bernsteingelbe wenig angenehm riechende Flüssigkeit von 135 bis 140° Siedpunkt (138° Siedpunkt, 1,17 spec. Gew. bei 15°, Reboul u. Truchot), welche sich auch in der Kälte mit 2 At. Brom vereinigt. Caventou (*Compt. rend.* 59, 449; *Ann. Pharm.* 135, 125).

* Zweifach-Brom-Monobromhexylen (V, 819).

$C^{12}Br^3H^{11} = C^{12}BrH^{11},Br^2$.

Eug. Caventou. *Compt. rend.* 59, 449; *Ann. Pharm.* 135, 125; *Lieb. Kopp* 1864, 510.

Wird durch Eintropfen von Brom in mit Eis erkältetes Monobromhexylen gebildet, welche Körper sehr heftig auf einander wirken.

Schwere Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 125 bis 135° übergeht und sich an der Luft rasch bräunt ohne sauren Dampf zu verbreiten. — Scheidet beim Vermischen mit conc. weingeistigem Kali

viel Bromkalium ab und bildet ein im Vacuum zwischen 45 und 83° übergehendes Gemenge von Bibromhexylen, $C^{12}Br^2H^{10}$, und der Verbindung $C^{12}BrH^9$.

Chlorkern $C^{12}ClH^{11}$.

* *Chlorcaproyl* (V, 819). — $C^{12}H^{11}O^2,Cl$. Aus Capronsäure und Dreifachchlorphosphor als farblose widrig riechende Flüssigkeit zu erhalten, welche an der Luft raucht, in Wasser untersinkt und sich damit zersetzt. Kocht bei 136 bis 140° unter einiger Zersetzung. Béchamp (*Compt. rend.* 58, 135; *Ann. Pharm.* 130, 364). — Amylwasserstoff vereinigt sich bei 120° mit Phosgengas zu Chlorcaproyl. Harnitz-Harnitzky (*Compt. rend.* 60, 923; *Ann. Pharm.* 136, 121). — Bildet mit Zinkmethyl Methylamylaceton. Popoff (*Par. Soc. Bull.* (2) 5, 36).

* Zweifach-Chlor-Monochlorhexylen (V, 819).
$C^{12}Cl^3H^{11} = C^{12}ClH^{11},Cl^2$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 24.

Ether chlorhydrhexylique bichloré. — Ist eins der Producte, welche sich beim Einwirken von Chlor auf Hexylwasserstoff bilden, geht nach dem Zweifach-Chlorhexylen bei 215 bis 218° über. Spec. Gew. = 1,193 bei 21°.

			Pelouze u. Cahours.
12 C	72	37,98	37,41
11 H	11	5,81	5,70
3 Cl	106,5	56,21	56,46
$C^{12}H^{11}Cl^3$	189,5	100,00	99,57

Chlorkern $C^{12}Cl^2H^{10}$.

* Zweifach-Chlor-Bichlorhexylen (V, 819).
$C^{12}Cl^4H^{10} = C^{12}Cl^2H^{10},Cl^2$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 24.

Bildet eins der Producte, welche beim Einwirken von Chlor auf Hexylwasserstoff erhalten werden, und geht bei der gebrochenen Destillation nach dem bei 218° siedenden Zweifach-Chlor-Monochlorhexylen über. — Gelbe dicke Flüssigkeit.

			Pelouze u. Cahours.
12 C	72	32,14	32,34
10 H	10	4,47	4,57
4 Cl	142	63,39	
$C^{12}H^{10}Cl^4$	224	100,00	

Chlorkern $C^{12}Cl^4H^8$.

* Zweifach-Chlor-Quadrichlorhexylen (V, 819).

$C^{12}Cl^6H^8 = C^{12}Cl^4H^8,Cl^2$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 25.

Ether chlorhydrhexylique pentachloré. — Wird bei der durch Wärme und Sonnenlicht unterstützten Einwirkung des Chlors auf Hexylwasserstoff als Endproduct erhalten.

Dunkel ambrafarbenes dickes Oel, welches in der Wärme stark, einigermaassen campherartig riecht. Kocht bei 285 bis 290°. Spec. Gew. 1,598 bei 20°.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.
12 C	72	24,57	24,44
8 H	8	2,73	2,81
6 Cl	213	72,70	72,73
$C^{12}H^8Cl^6$	293	100,00	100,08

Amidkern $C^{12}AdH^{11}$.

* Hexylamin (V, 819).

$C^{12}NH^{15} = C^{12}H^{13},H^2N$.

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 41.

Caproylamin. Rossi.

Durch 24-stündiges Erhitzen von Chlorhexylafer mit überschüssigem weingeistigen Ammoniak auf 100° werden Salmiak und die salzsauren Salze des Hexylamins, Bihexylamins und Trihexylamins gebildet. Man verdunstet die Lösung zur Trockne, kocht mit Weingeist aus, engt die Tinctur zum Syrup ein und vermischt diesen mit conc. Kalilauge. Die als Oel abgeschiedene Basen werden über Kalistücken entwässert und durch gebrochene Destillation getrennt, wo Hexylamin, am meisten betragend, zwischen 125 und 130°, Bihexylamin zwischen 190 und 195°, über 200° wenig Trihexylamin übergeht.

Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Gewürzgeruch, kaustisch brennendem Geschmack. Kocht bei 125 bis 128°. Spec. Gew. = 0,768 bei 17°.

			Pelouze u. Cahours. Mittel.
12 C	72	71,28	71,26
N	14	13,87	14,01
15 H	15	14,85	14,91
$C^{12}NH^{15}$	101	100,00	100,18

Wird bei 100° durch *Iodformafer* und *Iodvinafer* in krystallische Producte verwandelt. — Löst sich in *Wasser* und wird durch Kalihydrat aus dieser Lösung geschieden. Erwärmt sich mit *Säuren* und bildet leicht krystallisirbare Salze.

Salzsaures Hexylamin. — Krystallisirt beim Einengen der weingeistigen Lösung in farblosen Blättchen.

			Pelouze u. Cahours.
12 C	72	52,36	52,49
N	14	10,19	
16 H	16	11,63	11,71
Cl	35,5	25,82	25,72
$C^{12}NH^{15},HCl$	137,5	100,00	

Platindoppelsalz. — Dem Iodblei ähnliche Blättchen, welche sich in Weingeist lösen.

			Pelouze u. Cahours.
12 C	72	23,49	23,65
N	14	4,57	
16 H	16	5,22	5,37
Pt	98	31,97	31,97
3 Cl	106,5	34,75	34,61
$C^{12}NH^{15},HCl,PtCl^2$	306,5	100,00	

Auch Rossi (*Cimento* 18, 39; *Ann. Pharm.* 133, 181), welcher Cyanmylafer nacheinander in Capronsäure, Caproylalkohol, Chlorcaproylafer, Caproylamin verwandelte, erhielt das Chlorplatin-salzsaure-Caproylamin in goldgelben glänzenden Schuppen mit 31,95 Proc. Platin, wenig in Wasser, leicht löslich in kochendem Weingeist.

Hexylamin löst sich reichlich in *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether*.

* Bihexylamin (V, 819).

$C^{24}NH^{27} = 2C^{12}H^{13},HN.$

Pelouze u. Cahours. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 45.

Bildet sich neben Hexylamin beim Einwirken von weingeistigem Ammoniak auf Chlorhexylafer und geht bei der gebrochenen Destillation der Basen zwischen 190 und 195° über. Dieser Antheil hält 77,64 Proc. C, 14,64 H, der Formel des Bihexylamins entsprechend (Rechn. = 77,84 Proc. C, 14,59 H); er bildet ein Platindoppelsalz mit 25,20 Proc. Platin (Rechn. = 25,09 Proc. Pt).

* Tricapronylamin oder Trihexylamin (V, 819).

$C^{36}NH^{39} = 3C^{12}H^{13},N.$

Petersen u. Gössmann. *Ann. Pharm.* 101, 310. — Petersen. *Ann. Pharm.* 102, 312; *Chem. Gaz.* 1857, 181; *Lieb. Kopp* 1857, 388.

Bildung. 1. Trihexylamin von Pelouze u. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 45) wird beim Einwirken von weingeistigem Ammoniak auf Chlorhexylafer neben Hexyl- und Bihexylamin in kleiner Menge gebildet. — 2. Erhitzt man 2-fach-schwefligsaures Oenantholammoniak auf 270°, oder unterwirft man es mit Kalk gemischt der trocknen Destillation, so gehen ein gel-

bes Oel und eine ammoniakalische Flüssigkeit über. Man kocht das Oel mit wässriger Soda zur Verflüchtigung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, wäscht es mit Wasser und rectificirt im Wasserstoffstrome. Petersen u. Gössmann.

Eigenschaften. Blassgelbes, im auffallenden Lichte grüngelbes Oel, welches sich an feuchter Luft bräunt. Riecht ammoniakalisch gewürzhaft, schmeckt laugenhaft kratzend, reagirt alkalisch. Siedpunkt 260° ,leichter als Wasser.

				Petersen. Mittel.
36	C	216	80,30	81,22
	N	14	5,21	5,02
39	H	39	14,49	13,33 bis 14,18
	$C^{36}NH^{39}$	269	100,00	

Löst sich kaum in *Wasser.* Bildet mit *Säuren* neutrale leicht veränderliche Salze, welche durch Ammoniak nicht zerlegt werden. Fällt aus Eisenoxydsalzen und Thonerdesalzen Oxydhydrate, ein Ueberschuss der Base löst das gefällte Thonerdehydrat wieder auf.

Das *schwefelsaure Salz* wird aus der weingeistigen Base als Oel gefällt.

Salzsaures Salz. — Aus weingeistigem Tricapronylamin scheidet Salzsäure rothe Oeltropfen, welche dann verharzen. Im Salzsäuregas wird die Base zur dunkelbraunen Masse, welche nach dem Verdrängen der überschüssigen Salzsäure neutral reagirt. Sie hält 4,33 Proc. Stickstoff, 11,12 Proc. Chlor, der Formel $C^{36}NH^{39}$, HCl entsprechend (Rechn. = 4,58 Proc. N, 11,63 Cl).

Das *Chlorquecksilber-salzsaure Salz* wird aus der salzsauren Base durch weingeistigen Sublimat als Oel geschieden und löst sich in Weingeist und Aether.

Chlorplatin-salzsaures Salz. — Seidenglänzende gelbe oder orangerothe Blättchen, schwierig rein zu erhalten. Löst sich mit violetter Farbe leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

				Petersen. Mittel.
36	C	216	45,46	44,86
	N	14	2,95	
40	H	40	8,41	8,12
3	Cl	106,5	22,41	
	Pt	98,7	20,77	20,91
	$C^{36}NH^{39},HCl,PtCl^2$	475,2	100,00	

Tricapronylamin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether.*

* *Aethyltricapronylammoniumverbindung* (V, 819). — Erhitzt man Tricapronylamin mit überschüssigem Iodvinafer und verdunstet darauf, so bleibt eine neutrale dicke rothe Flüssigkeit, welche Iod-Tricapronyläthylammonium ist. Das entsprechende Platindoppelsalz ist ein Harz. Petersen (*Ann. Pharm.* 102, 313).

		Iodverbindung.		Petersen.
40	C	240	56,52	57,67
	N	14	3,29	
44	H	44	10,35	9,84
	I	127	29,84	29,24
	$C^4H^5,3C^{12}H^{18},NI$	425	100,00	

Leucin (V, 819).

$C^{12}NH^{13}O^4 = C^{12}AdH^{11},O^4$.

Zollikofer. *Ann. Pharm.* 82, 162; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 116; *Lieb. Kopp* 1852, 696.
Gössmann. *Ann. Pharm.* 91, 129; *Chem. Gaz.* 1854, 467; *Lieb. Kopp* 1854, 672.
Limpricht. *Ann. Pharm.* 94, 243; *Lieb. Kopp* 1855, 730.
Schwanert. *Ann. Pharm.* 102, 221; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 501; *Lieb. Kopp* 1857, 538.
Kohler. *Ann. Pharm.* 134, 367; *Lieb. Kopp* 1865, 366.

Vorkommen. Im Thierkörper als normales und pathologisches Product verbreitet. Frerichs u. Städeler (*Müller's Archiv* 1854, 383; 1856, 37; *Lieb. Kopp* 1856, 702). v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 98, 1). S. auch Band VIII. In frischer Kalbsleber, Liebig (*Lieb. Kopp* 1854, 675), wenig in gesunder Rindsleber, v. Gorup, nicht in gesunder, aber zuweilen reichlich in krankhafter Leber, Fr. u. Städ.; in der Speicheldrüse, Lympfdrüse, Thymusdrüse, reichlich im Pankreas, [beim Rinde zu 7,37 Proc. der frischen Drüse, Scherer (*Ann. Pharm.* 112, 280)] stets in der Milz, Frerichs u. Städ.; v. Gorup; im Gehirn, W. Müller (*Ann. Pharm.* 103, 131), in der Lunge des Rinds, Cloëtta (*Ann. Pharm.* 99, 289). Bei Krankheiten auch im Harn, Valentiner (*Lieb. Kopp* 1854, 675); im Eiter. Bödeker (*Lieb. Kopp* 1856, 713). — Im Magen und Darm von Schmetterlingspuppen, Schwarzenbach (*Lieb. Kopp* 1857, 538); überhaupt in den niederen Thieren sehr verbreitet, so im Flusskrebs, in Spinnen, Raupen und Puppen. Städeler (*Ann. Pharm.* 116, 60). — Findet sich nach Ludwig (*N. Br. Arch.* 110, 193) im Fliegenschwamm.

Bildung. 1. Beim Kochen von Mylaldid-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure. Limpricht. Hierbei entsteht zunächst die Verbindung $C^{36}N^5H^{33},HCl$, welche sich bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure zu Salmiak und salzsaurem Leucin löst. $C^{36}N^5H^{33} + 12HO = 3C^{12}NH^{13}O^4 + 2NH^3$. H. Strecker (*Ann. Pharm.* 130, 320). — 2. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ausser aus den V, 819 genannten Substanzen, auch aus elastischem Gewebe (neben Tyrosin, Erlenmeyer u. Schöffer), Zollikofer, aus Federn, Igelstacheln, Haaren, Käferflügeldecken, Globulin und Hämatin stets neben Tyrosin, Leyer u. Köller (*Ann. Pharm.* 83, 332); aus Spongin neben Glycin, Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 12); aus Seidenleim neben Serin und Tyrosin, aus Fibroïn neben Glycin und Tyrosin, aus thierischem Schleim neben Tyrosin, Cramer, Städeler; aus Conchiolin als einziges krystallisirbares Product. Schlossberger (*Krit. Zeitschr.* 3, 424; *Lieb. Kopp* 1860, 570).

Die beim Destilliren von Harn bleibende Kohle hält nach Gössmann Leucin. — Ueber die Bildung aus Indican s. VII, 950, über die bei Fäulniss von Hefe bei Leucinimid.

Gössmann's Angabe (*Ann. Pharm.* 90, 184), aus Thialdin werde durch Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd Leucin erhalten, ist von Hofmann (*Ann. Pharm.* 103, 100) widerlegt. — *Thymin* von Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 89, 114) aus der Thymusdrüse des Kalbes erhalten, wurde von ihm später (*Ann. Pharm.* 98, 1) als Leucin erkannt.

Das bei 100° getrocknete Nackenband des Ochsen liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 36 bis 45 Proc. Leucin, Blutfibrin liefert 14, Fleischfibrin 18, Hühnereiweiss 10, Horn 10 Proc. Leucin. Erlenmeyer u. Schöffer (*Krit. Zeitschr.* 2, 315).

Darstellung. 1. *Aus Mylaldid-Ammoniak.* Man kocht Mylaldid-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure bis zum Verschwinden der Oelschicht, Limpricht, oder bis sich die anfangs entstehenden Krystalle, $C^{36}N^{3}H^{33},HCl$, (welche bei Anwendung reinen Mylaldid-Ammoniaks in kochender Salzsäure nicht schmelzen) gelöst haben. Man verdunstet die salzsaure Lösung, löst wieder und fällt das meiste Leucin mit Ammoniak, der Rest wird durch Eingengen des Filtrats, Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Ammoniak erhalten. Kohler. Limpricht lässt den Salmiak meist auskrystallisiren, kocht die Mutterlauge mit Bleioxydhydrat, beseitigt gelöstes Blei durch Hydrothion und verdunstet, doch bleibt so nach Kohler viel Leucin beim basisch-Chlorblei zurück. — 2. *Aus dem Ochsennackenband.* Man kocht 1 Th. der durch Auskochen mit Essig und Wasser gereinigten und bei 100° getrockneten Substanz mit 2 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser 3 Stunden (längeres Kochen erzeugt nicht mehr Leucin), neutralisirt mit Kalk, trennt die Flüssigkeit vom Gyps und kocht das Filtrat nach Zusatz von mehr Kalk 1 bis 2 Stunden, wodurch die braune Flüssigkeit weingelb wird. Man filtrirt, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, engt ein, lässt den Gyps auskrystallisiren, verdünnt, entfärbt mit Thierkohle, lässt auch das Leucin anschiessen, welches man mit Weingeist wäscht und von Tyrosin durch Auflösen in viel Wasser und Hinstellen befreit. Der hierbei sich bildende Absatz, sowie der beim Aufkochen und nochmaligen Hinstellen entstehende zweite halten Gyps und fast alles Tyrosin. Erlenmeyer u. Schöffer. Auch Zollikofer und Schwanert gaben Darstellungsweisen an. — Zur Darstellung aus dem Pankreas verfährt Scherer (*Ann. Pharm.* 112, 280) wie bei Darstellung von Kreatin, scheidet auch Xanthin und Guanin mit essigsaurem Kupferoxyd, fällt mit Bleiessig, behandelt das Filtrat mit Hydrothion und lässt krystallisiren. Aber durch Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd wird Leucin aus selbst sehr verdünnten Lösungen als Leucin-Kupferoxyd gefällt. Kohler.

Leucin ist häufig auch nach wiederholtem Umkrystallisiren durch kleine Mengen einer schwefelhaltigen Substanz verunreinigt. Städeler (*Ann. Pharm.* 116, 63). Man löst alsdann zur Reinigung in Kalilauge, versetzt mit Bleioxydkali und kocht, so lange sich noch Schwefelblei abscheidet. Aus dem Filtrat wird durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Abdampfen und Auskochen mit Weingeist das Leucin wiedergewonnen. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 118, 230).

Zersetzungen. 1. In einer Retorte *erhitzt*, bleibt Leucin bis 160° unverändert, schmilzt bei 170° zur hellbraunen zähen Masse, welche sich gegen 180° in Kohlensäure und Amylamin zerlegt. Dabei treten kleine Mengen brenzliches Oel und kohlensaures Ammoniak auf, es bleibt ein braunes Harz, welches auch bei 300° keine weiteren Destillationsproducte liefert. Schwanert. — 2. Wässriges Leucin wird durch *Ozon* nicht, alkalisches wird zersetzt, wobei Kohlensäure, Buttersäure und andere flüchtige Fettsäuren, Ammoniak, vorübergehend auch vielleicht Cyansäure und Valeraldehyd erzeugt werden. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 110, 96; 125, 210). — 3. Leucin bräunt und erwärmt sich beim Ueberleiten von trocknem *Chlorgase*, entwickelt Kohlensäure, beim Erwärmen auch Valeronitril und lässt salzsaures Leucin. *Brom* wirkt wie Chlor. Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser übergossenes Leucin wird unter Entwicklung von Kohlensäure eine gelbe Lösung erhalten, aus welcher sich dann ein Gemenge von Valeronitril mit Chlorvaleronitril, $C^{10}NH^{8}Cl$, als rothgelbes Oel scheidet, im Wasser bleibt salzsaures Leucin gelöst. Schwanert. Zuweilen erhielt

Schwanert auch gelblich grüne Blättchen mit 2,07 Proc. Stickstoff und 58,86 Chlor. Sie sind unverändert sublimirbar, mit weinrother Farbe in Natronlauge, wenig in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Diese sind nach Städeler (*Ann. Pharm.* 116, 100) Chloranil (V, 667) und werden nur aus tyrosinhaltigem Leucin erhalten. — Bei Gegenwart von wässrigem Alkali erzeugt Chlor Leucinsäure, bei fortgesetztem Einleiten tritt Geruch nach Chlorcyan auf, auch scheinen Blausäure, Baldriansäure oder Valeronitril zu entstehen. Gössmann.

4. Leitet man über auf 225° erhitztes Leucin trocknes *Salzsäuregas*, so schmilzt es und gesteht dann unter Wasserverlust zu braunen Krystallen von Leucinimid, auch wird ein Theil des Leucins in Salmiak und in salzsaures Amylamin verwandelt. Kohler. — 5. Löst sich ohne Gasentwicklung in *rauchender Schwefelsäure* zur farblosen, beim Erwärmen zur braunen Flüssigkeit, welche bei 150° unter Entwicklung von schwefliger Säure dunkler wird, aber nach dem Fortschaffen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und dem Eindampfen nur unzersetztes Leucin liefert. — Wasserfreie *Schwefelsäure* zerfliesst mit Leucin zur braunen dicken Flüssigkeit, welche bei 100° viel Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt und beim darauffolgenden Destilliren mit Wasser Mylaldid übergehen lässt; wird der Rückstand von Schwefelsäure befreit und eingedampft, so bleibt eine zähe braune Masse mit Ammoniak und Amylamin. Schwanert. — 6. In conc. *Salpetersäure* gelöstes Leucin wird durch Einleiten von *Stickoxydgas* in Leucinsäure verwandelt. Strecker (*Ann. Pharm.* 68, 55). Beim Verdunsten von Leucin mit Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein farbloser Rückstand, welcher sich mit Natronlauge gelb oder braun färbt und bei vorsichtigem Erwärmen zu einem Oeltropfen zusammenfliesst. Scherer (*J. pr. Chem.* 70, 406). — 7. *Uebermangansaures Kali* wirkt schon in der Kälte auf wässriges, mit Kalilauge versetztes Leucin, unter Ausscheidung von Manganoxyd Ammoniak entwickelnd, in der Flüssigkeit finden sich Kohlensäure, Oxalsäure und Baldriansäure gelöst. Neubauer (*Ann. Pharm.* 106, 59). — 8. Wird in Berührung mit warmem wässrigen *Alloxan* zu Kohlensäure, Ammoniak und Mylaldid zerlegt; dabei wird das Alloxan zu Alloxantin, welches mit dem Ammoniak purpurrothe Färbung und Ausscheidung von Murexid bewirkt. Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 363). — 9. Leucin bildet in Berührung mit *Cyanamid* eine dem Glycocyamin (*Suppl.* 671) entsprechende Verbindung. Strecker. — 10. Wird durch *Iodvinafer* bei 100° nicht verändert, bei 110° in einen braunen Syrup verwandelt, welcher sich in Weingeist, nicht aber in Wasser löst und in Berührung mit Silberoxyd Iodsilber und Leucin bildet. Schwanert. Vielleicht Leucinvinester? Kr.

Löst sich in wässrigem *Ammoniak* leichter als in Wasser. Zollikofer.

Halb-salzsaures Leucin. — Von Schwanert beim Einleiten von Chlor in wässriges Leucin erhalten. — Weisse seidenglänzende Krystallblättchen von schwach saurem Geschmack. Schwanert.

			Schwanert.
24 C	144	48,24	48,27
2 N	28	9,37	9,31
27 H	27	9,04	9,42
Cl	35,5	11,91	12,25
8 O	64	21,44	20,75
$2C^{12}NH^{13}O^4,HCl$	298,5	100,00	100,00

Leucin-Kupferoxyd. — Aus Leucin, Kupfervitriol und Kali wird eine lasurblaue Lösung erhalten, welche beim Kochen wenig braune Flocken abscheidet. Zollikofer. Die leicht erfolgende Lösung von Kupferoxyd in wässrigem Leucin scheidet beim Einengen blaue Krystallkörner ab. Gössmann. Beim Kochen von Leucin mit essigsaurem Kupferoxyd wird in Wasser fast unlösliches Leucin-Kupferoxyd gebildet. Kohler.

	Bei 100°.		Gössmann.
12 C	72	42,17	41,33
N	14	8,20	
13 H	13	7,61	6,69
4 O	32	18,74	
CuO	39,7	23,25	22,8
$C^{12}NH^{12}CuO^4 + Aq?$	170,7	100,00	

Leucin-Quecksilberoxyd. — Wässriges Leucin wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd in weissen Flocken gefällt, ohne dass sich die überstehende Flüssigkeit röthet. R. Hoffmann (*Ann. Pharm.* 87, 123). Es wird nach Erlenmeyer u. Schöffer nicht durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nach Gössmann auch nicht durch Chlorquecksilber gefällt, Städeler (*Ann. Pharm.* 116, 65) fand kalte ziemlich gesättigte Leucinlösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbar, nicht die verdünnte.

Wässriges Leucin löst viel Quecksilberoxyd, aus welcher Lösung sich beim Einengen weisse Körner mit 47,3 Proc. Quecksilberoxyd scheiden (Rechn. für $C^{12}NH^{12}HgO^4$ = 46,9 Proc. HgO). Gössmann.

Wässriges Leucin fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul* nicht. Zollikofer. Erlenmeyer u. Schöffer. — Es fällt *Phosphormolybdänsäure* nicht. Erlenmeyer u. Schöffer.

Löst sich in 1040 Th. kaltem *Weingeist* von 96 Proc., in etwa 800 Th. heissem von 98 Proc., und nicht in *Chloroform*. Zollikofer.

* Leucinimid (V, 824).

$C^{12}NH^{11}O^2 = C^{12}H^{10}O^2,HN.$

O. Hesse. *J. pr. Chem.* 70, 34; *Lieb. Kopp* 1857, 538.
Hesse u. Limpricht. *Ann. Pharm.* 116, 201; *Lieb. Kopp* 1860, 571.
Erlenmeyer. *Ann. Pharm.* 119, 17; *Répert. chim. pure* 4, 26; *Lieb. Kopp* 1861, 778.
Kohler. *Ann. Pharm.* 134, 367; *Lieb. Kopp* 1865, 366.

Leucinsäurenitril. — Bereits von Bopp (V, 820) beobachtet.

Bildung u. Darstellung. 1. Beim Erhitzen von Leucin im trocknen Salzsäuregase auf 225°, durch Auflösen des krystallischen braunen Rückstandes in warmem absoluten Weingeist und Umkrystallisiren zu reinigen. KOHLER. — 2. Bei der freiwilligen Zersetzung von Oberhefe, welche beim Aufbewahren eintritt, wird neben sich abscheidendem Tyrosin eine saure Flüssigkeit erhalten, welche beim Eindampfen und Auskochen des Rückstandes mit Weingeist eine dem Leucin nahestehende, aber schwefelhaltige Substanz, HESSE's *Pseudoleucin*, liefert. Indem man dieselbe im Kohlensäurestrom destillirt, geht Leucinimid über, welches man mit Wasser wäscht, aus Weingeist umkrystallisirt und noch mit Aether wäscht. HESSE.

Dieses Pseudoleucin ist anscheinend einerlei mit der von BOPP (V, 820, 2) in der Mutterlauge des Leucins gefundenen besonderen Materie. Es wird ausser aus Horn auch aus dem Nackenbande des Rindes, aus Blutfibrin, Synthonin, Eiweiss und Caseïn erhalten, und ist ein Gemenge, aus welchem das bereits fertig gebildete Leucinimid durch Sublimation nur geschieden wird. ERLENMEYER (u. SCHÖFFER). Auch rohes aus Horn bereitetes Tyrosin hält Leucinimid beigemengt, welches durch kochenden Weingeist ausgezogen wird. HESSE u. LIMPRICHT.

Eigenschaften. Weisse lockere verfilzte Nadeln, welche beim Erhitzen sich verflüchtigen (bei 173 bis 180° LIMPRICHT u. HESSE), ohne vorher zu schmelzen und in lockeren baumwollartigen Flocken sublimiren.

Löst sich kaum in kaltem und kochendem *Wasser*, wässrigem *Ammoniak*, *Kali* und verdünnten *Säuren*. — Löst sich in starker *Salpetersäure* und bleibt beim Abdampfen anscheinend unverändert zurück. KOHLER. — Löst sich wenig in wässrigem, leicht in absolutem *Weingeist* und wenig in *Aether*.

			HESSE.	HESSE u. LIMPRICHT. Mittel.	ERLENMEYER.	KOHLER.
12 C	72	63,71	63,6	63,6	63,50	63,5
N	14	12,39	12,5		12,28	
11 H	11	9,73	9,7	10,2	10,04	9,8
2 O	16	14,17	14,2		14,18	
$C^{12}NH^{11}O^2$	113	100,00	100,0		100,00	

* Hexylharnstoff (V, 824).

$$C^{14}N^2H^{16}O^2 = C^2N^2H^3(C^{12}H^{13})O^2.$$

PELOUZE u. CAHOURS. *Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 37.

Bildet sich beim Vermischen von Cyansäurehexylester mit wässrigem Ammoniak und scheidet sich sogleich in Krystallen ab. — Glänzende weisse Schuppen, welche sich leicht in Weingeist und Aether lösen. Kochende Kalilauge erzeugt Hexylamin.

			Pelouze u. Cahours.
14 C	84	58,33	57,94
2 N	28	19,44	19,67
16 H	16	11,11	11,28
2 O	16	11,12	11,11
$C^2N^2H^3(C^{12}H^{13})O^2$	144	100,00	100,00

* Betahexylharnstoff (V, 824).

$C^{14}N^2H^{16}O^2 = C^2N^2H^3(C^{12}H^{13})O^2$.

Chydenius. *Par. Soc. Bull.* (2) 7, 481; *Compt. rend.* 64, 975; *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 255.

Pseudohexylharnstoff.

Wird ein Gemenge von Iodbetahexylafer mit cyansaurem Silberoxyd auf 50 bis 60° erwärmt und die bei der lebhaften Reaction übergehende Flüssigkeit, ohne Zweifel Cyansäurebetahexylester, mit überschüssigem Ammoniakwasser vermischt, so gesteht sie zu Krystallen von Betahexylharnstoff, welche man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt.

Feine weisse Nadeln, welche bei 127° schmelzen und gegen 220° unter theilweiser Zersetzung mit Ausgabe von Ammoniak kochen. Wird durch Erhitzen mit sehr conc. Kalilauge erst bei 240° zersetzt, wobei Ammoniak und ein Oel, wohl Isohexylamin erzeugt werden. — Löst sich in kochendem Wasser, sehr reichlich in Weingeist und Aether.

			Chydenius.
14 C	84	58,33	58,27
2 N	28	19,44	19,69
16 H	16	11,11	11,15
2 O	16	11,22	10,89
$C^{14}N^2H^{16}O^2$	144	100,00	100,00

Sauerstickstoffamidkern $C^{12}NAdH^4O^6$.

Amalinsäure (V, 824). $C^{12}N^2H^6O^8$. — Als Bimethylalloxantin zu betrachten. Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 176). — Löst sich in überschüssigem conc. 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak mit gelber Farbe, welche Lösung bald weisse seidenglänzende Nadeln der Verbindung $C^{20}N^4H^{14}O^{11}$ absetzt. Diese färben sich an feuchter ammoniakalischer Luft rosenroth, geben beim Erhitzen farblosen und purpurfarbenen Dampf aus und lösen sich nicht, ausser in Säuren. Die durch Chlorplatin auch nach Zusatz von Aetherweingeist nicht fällbare salzsaure Lösung scheidet bei längerer Berührung mit wässrigem Chlorplatin Krystalle von Einfach-Chlorplatin-Ammoniak (III, 737) ab. Rochleder u. Schwarz (*Wien. Acad. Ber.* 12, 190; *Pharm. Centr.* 1854, 701; *Lieb. Kopp* 1854, 503).

		Nadeln.	Rochleder u. Schwarz. Mittel.
20 C	120	43,17	43,23
4 N	56	20,14	20,27
14 H	14	5,04	5,38
11 O	88	31,65	31,12
$C^{20}N^4H^{14}O^{11}$	278	100,00	100,00

Stammkern $C^{12}H^{14}$; *Sauerstoffkern* $C^{12}H^8O^6$.

Ueber *Lactid* (V, 825) s. *Suppl.* 611.

Citronsäure (V, 827).

$C^{12}H^8O^{14} = C^{12}H^8O^6,O^8$.

Vorkommen. In den Runkelrüben. Michaelis (*J. pr. Chem.* 54, 184; 76, 467). Der Saft unreifer Zuckerrüben schied beim Einengen und Filtriren einen Kalkniederschlag aus, welcher ausser anderen Substanzen citronsauren Kalk hielt. C. Schrader (*Ann. Pharm.* 121, 370). — In den reifen Früchten von *Physalis alkekengi.* Dessaignes u. Chautard (*N. J. Pharm.* 21, 24). — Im Frühlingssaft des Weinstocks neben Tartersäure, Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 6, 192); in den Beeren von *Vitis sylvestris* neben Aepfelsäure und Tartersäure. Riegel (*N. Br. Arch.* 55, 150). — Im Saft von *Solanum Lycopersicon*, Bertagnini (*Lieb. Kopp* 1855, 478), Plummer (*Lieb. Kopp* 1860, 561), neben Aepfelsäure, Lancaster (*Lieb. Kopp* 1860, 561). — In den Eicheln. Braconnot (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 392); in den Samenkapseln von *Evonymus europaeus.* Grundner (*Pharm. Centr.* 1847, 871).

In den Kaffeebohnen, Rochleder (*Ann. Pharm.* 82, 194); dem Kraut von *Asperula odorata*, Schwarz (*Ann. Pharm.* 80, 353); der Krappwurzel, Rochleder (*Ann. Pharm.* 80, 321) und den Blättern von *Rubia tinctorum*, Willigk (*Ann. Pharm.* 82, 339); in dem Kraut und der Wurzel von *Richardsonia scabra,* Rochleder u. Willigk (*Ann. Pharm.* 80, 287); dem Kraut von *Galium verum* u. *aparine,* Schwarz (*Ann. Pharm.* 83, 57); in der *Calluna vulgaris,* Rochleder (*Ann. Pharm.* 84, 354); den Nadeln von *Pinus sylvestris,* Kavalier (*Ann. Pharm.* 88, 360). In einigen Schwämmen neben Aepfelsäure (*Suppl.* 884). Dessaignes (*Ann. Pharm.* 89, 120).

Eigenschaften. S. unten.

Zersetzungen. 1. Wässrige Citronsäure leitet den *electrischen Strom* sehr schwierig; citronsaures Natron erzeugt bei der Electrolyse braune Zersetzungsproducte, doch bleibt die meiste Säure unverändert. Pebal. — 2. *Ozon* oxydirt bei Gegenwart von freiem Alkali zu Kohlensäure und Wasser und erzeugt vorübergehend Oxalsäure. Gorup-Besanez. — 3. Plantamour's durch Einwirken von *Chlor* auf Citronsäure im Sonnenlichte entstehendes Oel von 200° Siedpunkt (V, 830) ist Perchloraceton, $C^6Cl^6O^2$, und sein Hydrat $C^6Cl^6O^2 + 2HO$; das aus citronsaurem Natron durch Chlor erzeugte *besondere Oel* von 190° Siedpunkt ist Quintichloraceton (*Suppl.* 270), letzteres wird auch aus Citronsäure durch Destilliren mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 299). Dagegen hält Cloëz (*Compt. rend.* 53, 1120; *Ann. Pharm.* 122, 119) die beiden Producte für Perchloressigformester (IV, 922) und für Quintichloressigformester; letzteres Product wird nach ihm auch durch Einwirken von Chlor auf Holzgeist im zerstreuten Lichte erhalten, wogegen aber

Schröder [sich auf Dumas' Versuche (*Suppl.* 269) beziehend] geltend macht, dass käuflicher Holzgeist viel Aceton halte, reiner Holzgeist dieses Product nicht liefere. — 4. *Brom* wirkt auch bei 100° und im Sonnenlichte nicht auf Citronsäure. Cloëz. Vergl. V, 830.

5. Bei der Zersetzung durch *Vitriolöl* erhielt auch Eckman Aceton, welches noch vor dem Auftreten von Kohlensäure erzeugt wird, doch fand er den Siedpunkt dieses Acetons zu 75°. Wilde (*Ann. Pharm.* 127, 170) beobachtete Folgendes: Die Gesammtmenge der auftretenden Kohlensäure wechselt, da auch bei viel Vitriolöl ein Theil Citronsäure unzersetzt bleibt; aber Kohlensäure und Kohlenoxyd finden sich anscheinend in dem festen Verhältniss von 5 : 3 zu einander. Erwärmt man Citronsäure mit Vitriolöl, bis schweflige Säure erscheint, verdünnt mit Wasser, entfernt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, das gelöste Blei mit Hydrothion, neutralisirt das Filtrat zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt und verdünntet nach Zumischung der anderen Hälfte bei 40°, so erscheinen, nöthigenfalls nach Zusatz von Weingeist, saure gelbe Krystalle des *Barytsalzes a*, vielleicht nach der Gleichung: $3C^{12}H^{8}O^{12} + 4HO,SO^{3} = 2(C^{12}H^{8}O^{4},2SO^{3}) + 10CO^{2} + 6CO + 12HO$ gebildet. Dieses Barytsalz färbt sich bei 100° dunkler, seine wässrige Lösung fällt von Metallsalzen Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul. Wird es mit Barytwasser erwärmt, so erzeugt es unter Ausscheidung von kohlensaurem Baryt das Barytsalz b, auch entwickelt die Lösung dann nach Zusatz von Schwefelsäure Geruch nach Aceton. — Das *Barytsalz b* bildet neutrale weisse feine Nadeln, in Wasser, weniger in Weingeist löslich, es bildet durch doppelte Zersetzung mit Kupfervitriol ausser schwefelsaurem Baryt glänzende grüne, in Weingeist unlösliche Nadeln.

	Barytsalz a.		Wilde.		Barytsalz b.	Wilde.
10 C	24,2	22,6	23,9	6 C	17,5	17,5
7 H	2,8	3,1	3,2	5 H	2,4	2,6
2 S	12,9	13,0	13,3	2 S	15,6	15,5
Ba	27,7	27,0	27,2	Ba	33,4	33,0
10 O	32,4	34,3	32,4	8 O	31,1	31,4
$C^{12}H^{8}BaO^{4},2SO^{3}$	100,0	100,0	100,0	$C^{6}H^{5}BaO^{4},2SO^{3}$	100,0	100,0

6. Durch mehrstündiges Erhitzen mit *Salzsäure* oder durch 100-stündiges Kochen mit *Wasser* wird Akonitsäure, im letzteren Falle neben einer flüchtigen Säure erzeugt, doch bleibt die meiste Citronsäure unverändert. Dessaignes (*Compt. rend.* 42, 494 (524); *Lieb. Kopp* 1856, 463. — *Par. Soc. Bull.* 5, 256). Beim Erhitzen mit *schwefelsäurehaltigem*, langsamer beim Erhitzen mit reinem *Wasser* auf 130° werden Kohlensäure und Itakonsäure erzeugt. Markownikoff u. v. Pürgold (*Krit. Zeitschr.* 10, 264). — *Hydriodsäure* bildet beim Erhitzen theils Akonitsäure, theils Citrakonsäure und Kohlensäure. Kämmerer (*Ann. Pharm.* 139, 269).

7. *Fünffach-Chlorphosphor*, zu 3 At. mit 1 At. Citronsäure gemengt, entwickelt anfangs wenig Hydrochlor und erzeugt eine schwachrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zum Brei von Oxychlorcitronsäure gesteht, aber noch viel unzersetzten Chlorphosphor hält. Erwärmt man bis zum Wiederlösen der Krystalle, so entwickelt sich aus der rein werdenden Flüssigkeit viel Hydrochlor, wobei ein Theil der Oxychlorcitronsäure verschwindet, wohl indem Citrylchlorid, $C^{12}H^{8}O^{4},Cl^{2}$, gebildet wird. Bei weiterem Erhitzen wird unter stärker dunkler Färbung Aceton

chlorid, $C^{12}H^3O^6,Cl^3$ gebildet. — Chlorphosphorsäure wirkt auf citronsaures Natron sehr heftig und zerstört es völlig. Pebal (*Ann. Pharm.* 98, 67).

8. Wässrige und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Citronsäure reducirt *übermangansaures Kali* beim Erhitzen, wobei 12 bis 15 At. Sauerstoff aufgenommen, bis 9 At. Kohlensäure, Wasser und Aceton gebildet werden; auch scheinen kleine Mengen Acrol, Acrylsäure und Ameisensäure aufzutreten. In der Kälte findet keine Einwirkung statt. Bildung des Acetons: $2C^{12}H^8O^{14} + 20\,O = C^6H^6O^2 + 18CO^2 + 10HO$. Péan de St. Gilles (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 395). Phipson erhielt mit Uebermangansäure nur Oxalsäure. — Beim Destilliren mit *Mangansuperoxyd* und Schwefelsäure werden dieselben Producte erhalten. St. Gilles.

9. Wird durch Behandeln ihrer ätherischen oder weingeistigen Lösung mit *Natrium* in hydrocitronsaures Salz verwandelt. Kämmerer (*Krit. Zeitschr.* 9, 709).

10. Citronensaurer Kalk oder mit kohlensaurem Kalk neutralisirter Citronsaft gährt mit *Bierhefe*, dabei Kohlensäure und Wasserstoff entwickelnd, Essigsäure und Buttersäure bildend. Personne (*Compt. rend.* 36, 197; *Lieb. Kopp* 1852, 414). In Berührung mit wässrigem Mandelkleiauszug wird aus citronsaurem Alkali kohlensaures gebildet. Buchner jun. (*Ann. Pharm.* 78, 207). Bei der in Berührung mit kohlensaurem Kalk und Käs eintretenden Fäulniss werden zuweilen Essigsäure und Metacetsäure gebildet. How (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 1; *Ann. Pharm.* 84, 287). Phipson (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 141; *Lieb. Kopp* 1862, 247) erhielt aus citronsaurem Kalk bei der Fäulniss mit Käs Buttersäure ohne Bernsteinsäure, so auch aus citronsaurem Natron mit überschüssigem kohlensauren Natron und rohem faulen Fleisch, aber mit wenig gekochtem Fleisch auch etwas Bernsteinsäure.

11. Aus Citronsäure und *Anilin* werden unter Austritt von Wasser die folgenden Anilide erhalten; auf halb-citronsaures Natron wirkt Anilin nicht ein, mit einfach-saurem erzeugt es braune Zersetzungsproducte. Pebal (*Ann. Pharm.* 82, 78; *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 469; *Lieb. Kopp* 1852, 469). C = Citronsäure, $C^{12}H^8O^{14}$, A = Anilin, $C^{12}NH^7$, H = HO.

a. $C + A - 4H = C^{24}NH^{11}O^{10}$. Citromonanilsäure. Wird durch Erhitzen von 1-fach-citronsaurem Anilin erhalten.

b. $C + 2A - 6H = C^{36}N^2H^{16}O^8$. Citrobianil. Wird mit *d* durch Erhitzen von Citronsäure mit überschüssigem Anilin erhalten.

c. $C + 2A - 4H = C^{36}N^2H^{18}O^{10}$. Citrobianilsäure. Aus *b* durch Kochen mit Ammoniakwasser.

d. $C + 3A - 6H = C^{48}N^3H^{23}O^8$. Citroanilid.

Ueber *Citro-* und *Bicitromannitanester* s. VII, 806.

Verbindungen. Mit Wasser. — Citronsäure wird aus heisser wässriger Lösung in wasserfreien Krystallen, $C^{12}H^8O^{14}$, aus kalter wässriger Lösung in *zweifach-gewässerten* Krystallen, $C^{12}H^8O^{14} + 2Aq$, erhalten; einfach-gewässerte Krystalle sind nicht bekannt, die käufliche Säure ist zweifach-gewässert. Als Pebal (*Ann. Pharm.* 82, 78)

wässrige Citronsäure bei 100° zur Krystallhaut abdampfte, schieden sich über Nacht Marchand's Krystalle (V, 831 unten) aus, welche bei mehrtägigem Liegen an der Luft durchsichtig blieben, als sie hierauf gepulvert bei 100° getrocknet wurden nur 0,48 Proc. Wasser verloren und dann 37,61 Proc. C, 4,13 H hielten. Da nun 1 At. Wasser 4,48 Proc. beträgt, so waren die Krystalle ohne Zweifel wasserfrei. Hiermit bestätigt Pebal durchaus Marchand's (*J. pr. Chem.* 29, 60) Resultate, dessen Meinung nur V, 831 nicht richtig wiedergegeben zu sein scheint. Marchand erhielt nicht ganz sicher die Krystalle $C^{12}H^{8}O^{12}$, sondern Krystalle $C^{12}H^{8}O^{13}$ mit 2,2 bis 2,5 Proc. anhängendem Wasser und gelangt zu dem Resultat, dass ausser der käuflichen oder 2-fachgewässerten auch noch die wasserfreie Citronsäure krystallisire. Wenn Hlasiwetz (*Pogg.* 88, 122) dagegen angiebt, die Verbindung $C_2H_2O_4$, also einfach gewässerte Krystalle, erhalten zu haben, so meint er offenbar nur Krystalle, welche krystallographisch betrachtet mit denen übereinstimmten, welche man früher für einfach-gewässerte hielt. — Wackenroder's Versuche (*N. Br. Arch.* 23, 288; V, 832 dieses Handb.), welche zu beweisen scheinen, dass gewässerte Citronsäure in Krystallen überhaupt nicht existire, halte ich für fehlerhaft. Kr.

S. Hlasiwetz's Messungen der 2-fach-gewässerten Krystalle (*Pogg.* 88, 122). Spec. Gew. derselben 1,542, H. Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183), 1,552. Buignet (*N. J. Pharm.* 40, 161; *Lieb. Kopp* 1861, 15).

Wässrige Citronsäure hält sich jahrelang unverändert. Wittstein (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 230). Gegen Berzelius (V, 831, 10). Das spec. Gew. wässriger Säure bestimmte Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 190).

Citronsaure Salze (V, 833). — Die Anwesenheit der Citronsäure verhindert die Fällung vieler Metallsalze durch überschüssiges Ammoniak, kohlensaures, phosphorsaures, pyrophosphorsaures, arsensaures und borsaures Natron. Gmelin (*J. pr. Chem.* 92, 175; *Lieb. Kopp* 1864, 686). S. ausserdem das Verhalten der einzelnen Salze. — Auch vermindert die Gegenwart von freier, besonders aber von an Alkalien gebundener Citronsäure die Fällung vieler unter gewöhnlichen Umständen unlöslicher Körper. J. Stiller (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 130; *J. pr. Chem.* 78, 30; *Lieb. Kopp* 1861, 560). S. auch Lebaigue (*N. J. Pharm.* 42, 105; *Lieb. Kopp* 1864, 682). — Ueber die Trennung von Citronsäure und Tartersäure s. Schiff (*Ann.* 104, 132).

Citronsaures Ammoniak (V, 833). — *a. Zweidrittel.* — Aus der zur Hälfte mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Säure schiessen bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle des ein- und eingliedrigen Systems an. Heusser.

			Heusser.
24 C	144	33,10	33,72
3 N	42	9,65	9,56
25 H	25	5,74	5,77
28 O	224	51,51	50,95
$2C^{12}H^{8}O^{14},3NH^{3}$	435	100,00	100,00

b. Halb. — Zwei- und zweigliedrige Krystalle, welche aus der mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Citronsäure bei freiwilligem Verdunsten, rascher wenn vorher gekocht wurde, und auch noch nach Zusatz von freier Citronsäure anschiessen. Heusser.

c. *Einfach.* — Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten von Citronsäure, welche zu $^1/_3$ mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt wurde. — Kleine Krystalle des 1- und 1-gliedrigen Systems. Heusser (*Pogg.* 88, 121; *Lieb. Kopp* 1853, 412). S. daselbst die Messungen.

			Heusser.
12 C	72	34,45	34,60
N	14	6,69	6,61
11 H	11	5,26	5,45
14 O	112	53,60	53,34
$C^{12}H^7(NH^4)O^{14}$	209	100,00	100,00

Halb-citronsaures Kali (V, 834). — Wird in 2- und 1-gliedrigen Krystallen erhalten, welche 27,52 Proc. C, 2,32 H, 35,06 KO halten. Heusser. Also wie Heldt (V, 834).

Drittel-citronsaures Natron (V, 835). — *α. Mit 4 At. Wasser.* — Bei 60° oder höherer Temperatur aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Säure zu erhalten. — Schöne grosse Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems. Verliert bei 100° kein Wasser. Heusser.

	Krystalle.		Heusser.
12 C	72	24,44	24,63
9 H	9	3,06	3,27
15 O	120	40,83	40,45
3 NaO	93	31,67	31,65
$C^{12}H^5Na^3O^{14}+4Aq$	294	100,00	100,00

β. Mit 11 At. Wasser. — Zwei- und zweigliedrige Krystalle, welche bei 100° 17,5 Proc. Wasser verlieren und 26,30 Proc. Natron halten. Heusser. Also wie Heldt. S. über die Krystallform auch Schabus (*Bestimmungen etc.* Wien, 1855).

Citronsaure Magnesia. — *Drittel* (V, 839). Wird als dichtes körniges glänzendes Pulver beim Kochen von Citronsaft mit überschüssiger Magnesia erhalten. Perret (*J. Pharm.* (4) 4, 48). Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 3, 511) erhielt durch Einengen von wässriger mit Magnesia alba neutralisirter Citronsäure in der Wärme kleine Krystallgruppen, die Mutterlauge gestand bei längerem Stehen in der Kälte zum lockeren aus mikroskopischen Kugeln bestehenden Schwamm. — Die durch Eindampfen bei gelinder Wärme erhaltene Masse hielt 18,6 Proc. Magnesia und verlor bei 100° 8,16 Proc. Wasser, nicht mehr bei 140°. — Wird durch Eintrocknen schwerlöslich, so dass 28 Th. kochendes oder 75 Th. kaltes Wasser zur Lösung von 1 Th. Salz nöthig sind. Löst sich nicht reichlicher in Zuckerwasser, leicht in wässriger Citronsäure und Salzsäure. Wittstein.

Citronsaure Yttererde. (V, 839). — a. *Drittel. α. Mit 7 At. Wasser.* — Scheidet sich aus der Lösung des halbsauren Salzes beim Kochen als beim Erkalten wieder verschwindender Niederschlag. Popp (*Ann. Pharm.* 131, 196).

			Popp. Mittel.
$C^{12}H^{5}O^{11}$	165	46,62	46,63
3 YO	126	35,59	35,54
7 HO	63	17,79	17,83
$C^{12}H^{5}Y^{3}O^{14} + 7Aq$	354	100,00	100,00

S. über Popp's Yttererde (*Suppl.* 964).

β. Mit 14 At. Wasser. — Wird ausvorigsaurer Yttererde durch drittel-citronsaures Natron gefällt und löst sich im Ueberschuss jedes der beiden Salze. — Voluminöser krystallischer Niederschlag, welcher sich leichter in kaltem, als in heissem Wasser, auch in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, in wässrigem Ammoniak, Salmiak und überschüssigem Aetzkali löst; aus letzterer Lösung durch Kochen fällbar. Popp.

	Lufttrocken.		Popp.
$C^{12}H^{5}O^{11}$	165	39,58	39,36
3 YO	126	30,21	30,24
14 HO	126	30,21	30,40
$C^{12}H^{5}Y^{3}O^{12} + 14Aq$	417	100,00	100,00

γ. Halb. — Scheidet sich aus der Lösung des feuchten $^1/_3$-sauren Salzes in nicht überschüssiger wässriger Citronsäure beim Verdunsten unter 30° in kleinen glänzenden Blättchen. Popp.

	Krystalle.		Popp.
$C^{12}H^{6}O^{12}$	174	52,73	52,43
2 YO	84	25,45	25,53
8 HO	72	21,82	21,99
$C^{12}H^{6}Y^{2}O^{14} + 8Aq$	330	100,00	100,00

Durch Auflösen von gefälltem *citronsaurem Wismuthoxyd* in nicht überschüssigem wässrigem Ammoniak und Eintrocknen der Lösung auf Glasscheiben werden weisse durchscheinende Häute von citronsaurem Wismuthoxydammoniak, $C^{12}H^{5}O^{11},Bi^{2}O^{3},NH^{4}O + 5Aq$ erhalten. Bastick (*Chem. News* 11, 28; *Lieb. Kopp* 1865, 394).

Citronsaures Mercuryl. (V, 842). — Durch Eintropfen von citronsaurem Natron (a) oder citron. Ammoniak in kochenden Bleiessig und ein- oder mehrstündiges Kochen werden basische Salze erhalten. Krug (*Zeitschr. für die gesammt. Naturw.* 15, 236). Otto (*Ann. Pharm.* 127, 179).

δ. Mit 7 At. Mercuryl. — Aus 2 Gr. vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirter Citronsäure und 6 Gr. kochendem Bleiessig durch einstündiges Kochen. Dichter Niederschlag, welcher sich in Salpetersäure theilweis in Essigsäure löst und nach dem Trocknen bei 110° bei 175° kaum an Gewicht verliert. Krug.

	Bei 110°.		Krug. Mittel.
12 C	72	7,61	7,51
5 H	5	0,53	0,64
7 PbO	780,5	82,55	83,25
11 O	88	9,31	8,60
$C^{12}H^{5}Pb^{3}O^{14},4PbO$	925,5	100,00	100,00

b. *Mit 5 At. Bleioxyd.* — Aus citronsaurem Ammoniak und Bleiessig durch 2-stündiges Kochen. Verliert nach dem Trocknen bei 100° bei 150° 4,0 Proc. = 3 At. (Rechn. = 3,6 Proc.) Wasser. Otto.

	Bei 150°.		Otto.
12 C	72	9,93	10,0
5 H	5	0,69	0,7
5 PbO	560	77,24	77,05
11 O	88	12,14	12,25
$C^{12}H^5Pb^3O^{14} + 2PbO$	725	100,00	100,00

Also wie Heldt's Salz (V, 842, b).

c. *Mit 4 At. Bleioxyd.* — Wie b unter Anwendung von viel überschüssigem Bleiessig und durch 6-stündiges Kochen. — Amorph. Verliert nach dem Trocknen bei 100° bei 200° 3,0 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 2,9 Proc. HO), ohne sich zu färben und scheidet dann mit Hydrothion unveränderte Citronsäure ab. Löst sich in Essigsäure und Salpetersäure. Otto (*Ann. Pharm.* 127, 179).

	Bei 150°.		Otto.
12 C	72	11,92	11,8
4 H	4	0,67	0,8
4 Pb	416	74,17	74,1
14 O	112	13,24	13,3
$C^{12}H^4Pb^4O^{14}$	604	100,00	100,0

Citronsaures Bleioxyd löst sich leichter als äpfelsaures in Ammoniakwasser. Delffs (*Krit. Zeitschr.* 1860, 266; *Lieb. Kopp* 1860, 673).

Citronsaures Thalliumoxydul. — $C^{12}H^5Tl^3O^{14}$. Krystallisirt langsam in seidenartigen Warzen, zerfliesslich und etwas löslich in Weingeist. Kuhlmann.

Citronsaures Eisenoxydul (V, 844). — Ganz weiss, färbt sich im zerstreuten und besonders im directen Sonnenlichte. Lässt beim Glühen magnetisches Oxyd. de Luca u. Favilli (*Compt. rend.* 55, 615; *Chem. Centr.* 1863, 72).

Citronsaures Eisenoxyd (V, 844). — Das durch Kochen von wässriger Citronsäure mit feuchtem Eisenoxydhydrat erhaltene Salz ist lufttrocken = $C^{12}H^7(Fe^2O^2)O^{14} + 4HO$, es verliert bei 130° 9,0, bei 150° noch 9,1 Proc. Wasser (3 At. = 9,0 und 9,2 Proc. HO) und ist dann $C^{12}H^5Fe^2O^{14}$. Löst sich nach dem Trocknen leicht in Wasser. Schiff.

Citronsaures Eisenoxyd-Ammoniak (V, 844). — Ein nicht zerfliessliches käufliches *Citrate de Fer* zeigte die Zusammensetzung $C^{12}H^5(Fe^4O^4)NH^4O^{14} + 8Aq$, es liess bei 140° 8 At. Wasser, bei 200° das Ammoniak nebst 2 At. Wasser entweichen, so dass der Rückstand = $C^{12}H^4Fe^2(Fe^2O^2)O^{14}$ war. Schiff (*Ann. Pharm.* 125, 148).

Citronsaures Silberoxyd-Ammoniak. — Die gesättigte Lösung von drittel-citronsaurem Silberoxyd in Ammoniak, welche auf 1 At. Silbersalz 4 At. Ammoniak hält, riecht nicht nach Ammoniak, aber

entwickelt Ammoniakgeruch, wenn man die zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber nöthigen 3 At. Salzsäure zumischt. Beim Verdunsten der Lösung wird das Salz $C^{18}H^2Ag^8O^{14},3H^2O + 3HO$ erhalten. Magee (*Ann. Pharm.* 97, 18).

Citronensaures Harnstoff $2C^2N^2H^4O^2,C^{12}H^8O^{14}$. Glasglänzende sechsseitige Säulen des 1- und 1-gliedrigen Systems. Lossen. *Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 656.

Krystallisirte Citronsäure löst sich in 1,17 Th. *Weingeist* von 80 Proc. bei 15°. H. Schiff.

* Oxychlorcitronsäure (V, 848).

Pebal. *Ann. Pharm.* 98, 71.

Man vermischt Fünffach-Chlorphosphor zu 3 At. mit 1 At. Citronsäure, wobei sich etwas Salzsäure entwickelt und das Ganze zur schwachrothen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten zum Krystallbrei gesteht. Man wäscht diesen Brei mit Schwefelkohlenstoff, presst und trocknet die zurückgebliebenen weissen Nadeln. Bildung: $C^{12}H^8O^{14} + PCl^5 = C^{12}H^7O^{12}Cl^2 + PO^3H^3$.

Weisse seidenglänzende Nadeln.

			Pebal.
12 C	72	29,15	29,22
8 H	8	3,24	2,39
12 O	96	38,87	39,84
2 Cl	71	28,74	28,55
$C^{12}H^8O^{12}Cl^2$	247	100,00	100,00

Nach Aetzung mit Chlorphosphorsäure, welche nicht beseitigt werden konnte.

Zerfällt beim Erhitzen auf 100° in Salzsäure und Aconsäure, $C^{12}H^8O^{12}Cl^2 = C^{12}H^6O^{10} + 2HCl$. — Bildet mit Wasser Salzsäure und Citronsäure, $C^{12}H^7O^{12}Cl^2 + 3HO = C^{12}H^8O^{14} + 2HCl$. — Ammoniakgas erzeugt eine schwarze klebrige Masse, Anilin wirkt heftig ein, eine ähnliche Masse bildend, welche Akonitobianil hält.

Dreifach-Citronsäureester (V, 848). — $C^{18}H^{14}O^{14} = 3C^4H^5O, C^6H^4O^{14}$. Wird wie Acetoformester (*suppl.* 281) erhalten. — Durch Einwirken von Holzgeist auf Citronsäure entstehen *Methyl-* und *Dimethylcitronsäure*, von denen die erstere ein in Weingeist unlösliches, die zweite ein lösliches Kalksalz bildet. Demondesir.

Dritel-Citronsäureester (V, 849). — $C^{24}H^{20}O^{14} = 3C^4H^5O, C^6H^4O^{14}$. Der nach Demondesir's Weise dargestellte Ester ist ein fast farbloses Oel, welches 51,36 Proc. C, 5,14 H hält, obiger Formel entsprechend. Also war der von Maggert auf die von Demondesir untersuchte Weise erhaltene Ester (*Ann. Pharm.* 98, 69; Vergl. V, 851 oben. — Wird durch Chloracetyl in Acetyloctronsäureester verwandelt. Wislicenus (*Ann. Pharm.* 129, 192).

* Acetylocitronvinester (V, 850).

$C^{28}H^{22}O^{16} = 3C^4H^5O,C^{12}H^4(C^4H^3O^2)O^{11}$.

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 129, 192.

Triäthylacetylocitrat.

Bildet sich aus einem Gemisch von Drittelcitronenvinester mit Chloracetyl langsam bei gewöhnlicher und rascher bei erhöhter Temperatur, wobei Salzsäure entweicht. Man verjagt das überschüssige Chloracetyl und erhitzt im Luftstrom auf 130°, bis das Gewicht constant geworden.

Hellgelbes Oel, welches bei — 20° zähflüssig, aber nicht fest wird. Corr. Siedpunkt = 288°; destillirt meist unverändert. Wird durch kochende Kalilauge in Weingeist, essigsaures und citronensaures Salz zerlegt. — Löst sich etwas in kochendem Wasser, beim Erkalten in Tropfen niederfallend, leicht in Weingeist und Aether.

			Wislicenus. Mittel.
28 C	168	52,83	52,71
22 H	22	6,92	6,79
16 O	128	40,25	40,50
$3C^4H^5O,C^{16}H^7O^{13}$	318	100,00	100,00

* Glycerincitronsäure (V, 850).

Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 313.

a. *Aus gleichen Atomen Glycerin und Citronensäure durch Austritt von 2 At. Wasser.* $C^{18}H^{14}O^{18} = C^6H^8O^6 + C^{12}H^8O^{14} - 2HO$. Ein Gemenge von Glycerin und Citronensäure nach gleichen Atomen lässt bei langsamen Erhitzen auf 160° 2 At. Wasser übergehen und bildet ein amorphes Gummi, welches durch Auskochen mit Weingeist von unverbundenem Glycerin und Citronsäure befreit wird. Der Rückstand bildet nach dem Trocknen bei 160° eine fadenziehende durchscheinende Masse, welche sich nicht in Aether und sehr wenig in Wasser und Weingeist löst.

			Lourenço. Mittel.
18 C	108	40,60	40,55
14 H	14	5,26	5,38
18 O	144	54,14	54,07
$C^6H^7O^5,C^{12}H^7O^{13}$	266	100,00	100,00

b. *Durch Austritt von 6 At. Wasser.* $C^{18}H^{10}O^{14} = C^6H^8O^6 + C^{12}H^8O^{14} - 6HO$. — Das obige Product verliert bei weiterem Erhitzen auf 215° nochmals Wasser und wird nach einigen Stunden zur harten zerreiblichen Masse, welche sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether löst, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° sich aufbläht und durchscheinend wird.

			Lourenço. Mittel.
18 C	108	46,95	46,61
10 H	10	4,35	4,58
14 O	112	48,70	48,81
$C^6H^5O^3,C^{12}H^5O^{11}$	230	100,00	100,00

* Amylcitronsäure (V, 850).

$$C^{22}H^{18}O^{14} = C^{10}H^{12}O^2,C^{12}H^6O^{12}.$$

Breunlin. *Ann. Pharm.* 91, 318.

Wird durch längeres Erhitzen von 88 Th. Mylalkohol mit 210 Th. Citronsäure auf 120° als dicker Syrup erhalten, aus welchem die Säure beim Stehen in weichen Warzen anschiesst. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Mylalkohol bildet sich nur diese Säure.

Entwickelt nach dem Schmelzen Fuselöl, die Zersetzungsproducte der Citronsäure und verkohlt. — Löst sich nach jedem Verhältniss in Wasser. Die Salze sind meist löslich, *einfach-* oder *halbsauer*.

Ammoniaksalz. — *Halb.* — Durch Zerlegen des wässrigen Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak und Zusatz von Weingeist werden lange Nadeln erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Weingeist lösen.

			Breunlin.
$C^{22}H^{16}O^{12}$	244	82,43	
$2NH^4O$	52	17,57	17,46
$C^{22}H^{16}2(NH^4)O^{14}$	296	100,00	

Kalisalz. — $C^{22}H^{17}KO^{14}$. Durch Zerlegen des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali. Die zum Syrup eingedampfte Lauge scheidet erst beim Ueberschichten mit Weingeist farblose Nadeln ab, welche beim Trocknen Wasser verlieren und dann 15,05 Proc. Kali (Rechn. = 15,66 Proc. KO) halten.

Natronsalz. — $C^{22}H^{17}NaO^{14}$. Sternförmig vereinigte atlasglänzende Nadeln, nach dem Trocknen mit 10,72 Proc. Natron (Rechn. = 10,91 Proc. NaO).

Kalksalz. — Man neutralisirt wässrige Amylcitronsäure mit kohlensaurem Kalk und filtrirt kochend, wo beim Erkalten weisse Blätter anschiessen, welche neben Vitriolöl das Wasser verlieren.

	Getrocknet.		Breunlin.
22 C	132	47,00	46,72
17 H	17	6,05	6,10
13 O	104	36,95	37,03
CaO	28	10,00	10,15
$C^{22}H^{17}CaO^{14}$	281	100,00	100,00

Bleisalz. — Aus dem wässrigen Kalksalz fällt Bleizucker ein basisches Salz mit 57,28 Proc. Bleioxyd ($C^{22}H^{15}Pb^3O^{14}$ = 58,8 Proc. PbO). — Das *Silbersalz* krystallisirt schwierig.

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Aethylamylcitronsäure (V, 850).

$C^{26}H^{22}O^{14} = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O,C^{12}H^6O^{12}$.

Breunlin. *Ann. Pharm.* 91, 322.

Mit absolutem Weingeist übergossene Amylcitronsäure löst sich beim Einleiten von Salzsäuregas zum Syrup, welchen man mit Wasser und kohlensaurem Natron wäscht und in Aether aufnimmt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine sehr bittere farblose Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirt und bei ihrer Zerlegung mit Natronlauge 57,3 Proc. Citronsäure liefert.

			Breunlin.
26 C	156	53,79	53,69
22 H	22	7,58	8,04 und 8,98
14 O	112	38,63	
$C^{26}H^{22}O^{14}$	290	100,00	

Demnach besässe die Flüssigkeit die Zusammensetzung einer einbasischen Säure, aber die Eigenschaften eines Esters. Kr.

Chlorkern $C^{12}Cl^3H^7O^4$.

* Trichlorphenomalsäure (V, 850).

$C^{12}H^7Cl^3O^{10} = C^{12}Cl^3H^7O^4,O^6$.

L. Carius. *Ann. Pharm.* 142, 128; Vorl. Nachr. *Ann. Pharm.* 140, 317; *Krit. Zeitschr.* 10, 72.

Bildet sich durch Addition von Chlorigsäurehydrat zu Benzol unter Austritt von Wasser ($C^{12}H^6 + 3HClO^4 = C^{12}Cl^3H^7O^{10} + 2HO$), und zwar beim Schütteln von Benzol entweder mit wässriger chloriger Säure, oder mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei die Chlorsäure durch einen Theil des Benzol zu chloriger Säure reducirt wird.

Darstellung. Man fügt zu einem auf 18° erkalteten Gemisch von 1200 Gr. Vitriolöl, 600 Gr. Wasser und 75 Gr. Benzol 150 Gr. chlorsaures Kali in Antheilen von ½ Gr., schüttelt nach jedesmaligem Zusatz von chlorsaurem Kali und erkältet, falls die Temperatur über 30° steigt. Wenn nach 3 bis 5 Tagen das im Bodensatze neben zweifach-schwefelsaurem Kali enthaltene chlorsaure Kali nur noch sehr langsam zersetzt wird und die Flüssigkeit sich röthlich gefärbt hat, erwärmt man sehr langsam unter Schütteln bis auf 60 bis 70° oder bis zur völligen Lösung, verdünnt und scheidet die Trichlorphenomalsäure *a.* aus dem aufschwimmenden Benzol durch Verdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit warmem Wasser und Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether; — *b.* aus der sauren wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether,

welcher aber auch Schwefelsäure und Oxalsäure aufnimmt. Man verjagt den Aether, befreit den Rückstand nach dem Auflösen in Wasser mit Hülfe von Chlorbarium von Schwefelsäure, schüttelt wieder mit Aether aus und verdunstet. Der zurückbleibende Syrup scheidet einen Theil der Trichlorphenomalsäure bei längerem Erwärmen auf 45° in Krystallen ab, ein anderer krystallisirt beim Vermischen des Syrups mit kaltem Wasser bis zur bleibenden Trübung. Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Eigenschaften. Farblose glänzende monoklinoëdrische Blättchen und Tafeln, nach dem Schmelzen und Erstarren von etwa 1,5 spec. Gew. Reagirt sauer. Schmilzt bei 181 bis 182° und gesteht beim Erkalten krystallinisch, die schmelzende Säure entwickelt langsam saure Dämpfe, welche sich zu weissen Nadeln, anscheinend von unveränderter Säure verdichten.

	Krystalle.		Carius. Mittel.
12 C	72	27,12	27,08
3 Cl	106,5	40,13	40,14
7 H	7	2,64	2,77
10 O	80	30,11	30,01
$C^{12}Cl^{3}H^{7}O^{10}$	265,5	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* über den Schmelzpunkt Wasser und weisse Nebel einer neuen Säure, nur bei raschem Erhitzen bleibt viel Kohle. — 2. Die wässrige Lösung färbt sich an der *Luft* rötlich, sie zersetzt sich beim Stehen oder Kochen unter Bildung von Salzsäure, doch selbst bei 120° nicht völlig. — 3. Wird durch Kochen mit *Salpetersäure*, leichter mit *chlorsaurem Kali* und *Schwefelsäure* unter Bildung von Oxal-säure zerstört. — 4. *Reductionsmittel* erzeugen aus Trichlorphenomalsäure die amorphe Säure $C^{12}H^{4}O^{6}$, falls sie energischer und in grossen Gefässen einwirken, Bernsteinsäure. a. Trägt man Zinkpulver in conc. wässrige Trichlorphenomalsäure, lässt 1 bis 2 Tage einwirken und löst dann liegt das Zink durch Zusatz von Salzsäure, so wird eine farblose amorphe zerfliessliche Säure, $C^{12}H^{4}O^{6}$, gebildet, welche durch Oxydationsmittel leicht verändert wird und amorphe Salze bildet. — b. Ueberschüssiges Zink und conc. Salzsäure, oder rauchende Hydrionsäure bei 150° erzeugen anfangs dieselbe Säure, welche dann unter Bildung von Bernsteinsäure zerfällt, und als zweites Product bei Anwendung von Hydrionsäure eine kohlige Masse, bei Anwendung von Zink und Salzsäure eine amorphe leicht lösliche Säure liefert. — 5. Trichlorphenomalsäure wird durch *Barythydrat* unter Bildung von Salzsäure und Phenakonsäure rasch zerlegt. $C^{12}H^{7}Cl^{3}O^{10} + 2HO = C^{12}H^{6}O^{4} + 3HCl$. — 6. Scheidet beim Erwärmen mit *Silbersalpeter* und Ammoniak metallisches Silber ab.

Verbindungen. Die Säure löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser; die heiss-gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten anfangs Oel aus. — Sie zerlegt kohlensaure Salze unter Entwickelung von Kohlensäure und bildet trichlorphenomalsaure *Salze*, welche sich rasch zersetzen, s. oben. Sie fällt *Bleizucker* und *Silbersalpeter* nach Zusatz von Ammoniak weiss, und verhindert nicht die Fällung des *Eisenoxyds* durch Ammoniak.

Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, in der Wärme auch leicht in *Benzol*.

Ueber *Lactaminsäure* (V, 850) s. *Suppl.* 619.

Stammkern $C^{12}H^{16}$; *Sauerstoffkern* $C^{12}H^{10}O^{6}$.

* Hydrocitronsäure (V, 851).

$C^{12}H^{10}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{6},O^{8}$.

Kämmerer. *Krit. Zeitschr.* 9, 709.

Bildung. Beim Einwirken von Natrium auf in absolutem Aether oder Weingeist gelöste Citronsäure.

Man löst getrocknete Citronsäure in absolutem Weingeist bis zur Sättigung, trägt auf 1 Molecul Citronsäure 3 Molecul Natrium ein und lässt stehen, bis das Natrium verschwunden, was ohne zu starke Erhitzung erfolgt, wenn man das Natrium in groben Stücken und auf ein Mal einträgt, auch nur zu Anfang umschüttelt. Man destillirt den Weingeist ab, verwandelt das rückbleibende Natronsalz durch Fällen mit Bleizucker in Bleisalz, zerlegt dieses unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet die wässrige Säure zur zähen Masse, welche neben Vitriolöl zu Krystallen wird.

Eigenschaften. Sehr kleine gut ausgebildete Säulen, welche neben Vitriolöl allmählich zur porcellanartigen harten Masse von Buttergeruch werden. Schmilzt bei 100°, krystallisirt wieder beim Stehen an der Luft und zerfliesst endlich.

Bildet bei der *trocknen Destillation* eine Brenzsäure. Diese vereinigt sich mit Kali zu zerfliesslichen Krystallen, welche salzsauren Baryt weiss amorph, nicht aber salzsauren Kalk fällen, auch mit Zinkvitriol weissen, mit Eisenchlorid rothbraunen Niederschlag erzeugen und sich gegen Bleizucker wie Aepfelsäure verhalten.

Hydrocitronsäure löst sich leicht in *Wasser* und bleibt beim Verdunsten als zähe Masse, welche beim Reiben rasch unter Freiwerden von Wärme erstarrt.

Die Säure ist *dreibasisch*, nur *drittelsaure Salze* sind erhalten. — Das *Natronsalz*, $C^{12}H^{7}Na^{3}O^{14} + 5Aq$, bildet glänzende gut ausgebildete rhombische Säulen, das *Barytsalz* hält 5 At., das *Kalksalz* 6 At., das *Silberoxydsalz* bei 60° 2 At. Wasser.

Die Säure löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{12}H^{18}$; *Sauerstoffkern* $C^{12}H^{12}O^{6}$.

S. *Milchsäure* (V, 851) *Suppl.* 603; *Milchvinester* (V, 872) *Suppl.* 612; *Fleischmilchsäure* (V, 873) *Suppl.* 610; *Milchsäureanhydrid* (V, 875) *Suppl.* 610

Sauerstoffkern $C^{12}H^{10}O^8$.

* Isobiglycoläthylensäure (V, 876).

$C^{12}H^{10}O^{12} = C^{12}H^{10}O^8,O^4$.

Barth u. Hlasiwetz, *Ann. Pharm.* 122, 96; *Wien. Acad. Ber.* 43, 2, 41; *Répert. chim. pure* 4, 224; *Jrb. Kopp* 1862, 295. — Vorläuf. Mitth. *Ann. Pharm.* 119, 281.

Bildung. Beim Einwirken von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Milchzucker oder arabisches Gummi und darauf folgender Behandlung des entstehenden bromhaltigen Products mit Silberoxyd, Bleioxyd oder kohlensaurem Natron. Da Brom mit Milchzucker nur Spuren Hydrobrom erzeugt, so scheint zuerst das Additionsproduct $C^{12}H^{10}Br^{2}O^{12}$ zu entstehen, welches dann mit Silberoxyd in Bromsilber und Isobiglycoläthylensäure zerfällt. $C^{12}H^{10}Br^2O^{12} + 2AgO = C^{12}H^{10}O^{12} + 2AgBr$.

Darstellung. Man schüttet in verschlossenes Gefäss 30 Gr. Milchzucker mit 1½ Liter Wasser und 30 oder 40 Gr. Brom 5 bis 6 Stunden oder so lange auf 40°, bis die Farbe des Broms verschwunden, lässt die gebildete Kohlensäure entweichen, neutralisirt die etwas verdünnte Flüssigkeit mit feuchtem Silberoxyd, filtrirt, befreit das Filtrat mit Hydrothion vom Silber, engt ein, fällt durch Zumischen von Weingeist aus dem käuflichen Milchzucker stammenden Kalk, verjagt den Weingeist, verwandelt die wässrige Säure durch Eintragen von kohlensaurem Kadmiumoxyd bei Siedhitze in Kadmiumsalz, welches man durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle reinigt, fromm man das Kadmiumsalz unter Wasser mit Hydrothion zerlegt und das Filtrat zum Syrup eindampft, wird die Säure in weichen Krystallen erhalten, welche im Vacuum neben Vitriolöl zerreiblich werden.

Eigenschaften. Die im Vacuum neben Vitriolöl getrockneten Krystallknollen schmelzen bei 100° und verlieren 13,9 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. = 10,13 Proc. HO). Sie schmecken stark sauer und sind opusch linksdrehend.

	Bei 100°.		Barth u. Hlasiwetz. a.	b.
12 C	72	40,45	40,37	40,28
10 H	10	5,61	5,85	5,69
12 O	96	53,94	53,78	54,03
$C^{12}H^{10}O^{12}$	178	100,00	100,00	100,00

a. aus Milchzucker, b. aus arabischem Gummi. — Isomer mit Biglycoläthylensäure (*Suppl.* 920).

Zersetzungen. Die Säure färbt sich bei längerem Schmelzen und verbrennt auf Platinblech mit Caramolgeruch. — *Salpetersäure* erzeugt Schleimsäure, vielleicht auch Zuckersäure. — Das Kalksalz verflüssigt beim Erwärmen mit *Dreifachchlorphosphor*, entwickelt Salzsäure und Chlorphosphoroxyd und verkohlt. — Die ammoniakalische Säure reducirt *Kupferoxydhalt* beim Erwärmen, scheidet aus *Silbersalpeter* einen Metallspiegel. — Schmelzendes *Kalihydrat* erzeugt Essigsäure und Oxalsäure.

Die Säure ist sehr hygroskopisch. — Ihre *Salze*, $C^{12}H^{9}MO^{12}$, sind theilweis krystallisirbar. Die wässrige Säure wird durch Barytwasser

Kalkwasser, Bleizucker, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt, auch durch Eisenchlorid nicht verändert.

Ammoniaksalz. — Glashelle dicke Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Verliert bei 100° 3,68 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 3,08 Proc. HO), bei 120° im Ganzen 8,74 Proc. (2 At. = 8,41 Proc. HO), färbt sich dabei und wird riechend.

		Krystalle.	Barth u. Hlasiwetz. Mittel.
12	C	72	33,80	33,69
	N	14	6,52	6,64
15	H	15	7,03	7,37
14	O	112	52,65	52,30
$C^{12}H^{9}(NH^{4})O^{12} + 2Aq$		213	100,00	100,00

Kalisalz. — Wird aus der weingeistigen Säure durch weingeistiges Kali als klebender Niederschlag gefällt, welcher sich leicht in Wasser löst.

Natronsalz. — Kleine farblose, flächenförmig verwachsene Säulen, welche bei 100° 14,12 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 14,17 Proc. HO) verlieren.

		Bei 100°.	Barth u. Hlasiwetz.
12	C	72	33,03	33,43
11	H	11	5,05	5,35
	Na	23	10,55	10,32
14	O	112	51,37	50,91
$C^{12}H^{9}NaO^{12} + 2Aq$		218	100,00	100,00

Das *Baryt*- und das *Strontiansalz* sind undeutlich krystallinisch.

Kalksalz. — Aus der Säure wird durch kohlensaures Kali oder durch Kalkmilch ein und dasselbe Salz gebildet, welches in glänzenden Tafeln anschießt. — Die Krystalle sind $C^{12}H^{9}CaO^{12} + 7$ Aq, sie verlieren bei 100° 13,22 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 13,84 Proc. HO), bei 140° den Rest, im Ganzen 24,82 Proc.

		Wasserfrei.		Barth.		Bei 100°.			Barth. Mittel.
12	C	72	36,54	35,63	12	C	72	32,14	31,79
9	H	9	4,57	5,11	12	H	12	5,35	5,65
	Ca	20	10,15	10,31		Ca	20	8,92	8,65
12	O	96	48,74	48,95	15	O	120	53,59	53,91
$C^{12}H^{9}CaO^{12} + 3Aq$		197	100,00	100,00	$+ 3Aq$		224	100,00	100,00

		Lufttrocken.		Barth.
12	C	72	27,69	27,69
16	H	16	6,15	6,41
	Ca	20	7,69	7,77
19	O	152	58,47	58,13
$C^{12}H^{9}CaO^{12} + 7Aq$		260	100,00	100,00

Aus Mutterlaugen erhielten Barth u. Hlasiwetz kleine Krystalle eines Kalksalzes mit $3^{1}/_{2}$ At. Wasser.

Kadmiumsalz. — a. *Mit 3 At. Wasser.* — Krystallisirt aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkälten in mikroskopischen Nadeln des 2- und 1-gliedrigen Systems, welche sich sehr wenig in kaltem und erst in viel kochendem Wasser lösen. Verliert erst bei 140 bis 150° im Luftstrome 10,12 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. = 10,3[illegible] Proc. HO) und färbt sich dabei etwas. — b. *Mit 6 At. Wasser.* Durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung werden ausgebildete glänzende Krystallbüschel gleichfalls des 2- und 1-gliedrigen Systems erhalten, etwas leichter in Wasser löslich als a. Sie verlieren bei 140° 20,52 Proc. Wasser (6 At. = 16,61 Proc. HO).

Getrocknet.			Barth.	Nadeln a.			Barth.
12 C	72	30,90	30,20	12 C	72	27,69	27,49
9 H	9	3,86	4,12	12 H	12	4,61	4,89
Cd	56	24,04		Cd	56	21,53	21,36
12 O	96	41,20		15 O	120	46,17	46,36
$C^{12}H^9CdO^{12}$	233	100,00		+ 3Aq	260	100,00	100,00

Krystalle b.			Barth.
12 C	72	25,08	24,77
15 H	15	5,22	5,50
Cd	56	19,50	19,25
18 O	144	50,20	50,48
$C^{12}H^9CdO^{12}$ + 6Aq	287	100,00	100,00

Bleisalz. — Aus der Säure fällt ammoniakalischer Bleizucker weissen voluminösen Niederschlag, welcher 71,37 Proc. Bleioxyd, 9,16 Proc. C, 1,15 H hält, vielleicht $C^{12}H^9PbO^{12},4PbO$ + Aq (Rechn. = 9,82 Proc. C, 1,35 H, 70,30 PbO).

Das *Kupferoxydsalz* trocknet zur durchsichtigen dunkelgrünen Schicht ein. — Das *Silbersalz*, aus sehr conc. Lösungen als Gallerte fällbar, löst sich in Wasser und bräunt sich rasch am Lichte.

Die Säure löst sich in warmem *Weingeist* und wird durch *Aether* in Flocken gefällt.

Stammkern $C^{12}H^{20}$; *Sauerstoffkern* $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Schleimsäure (V, 876).

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^{10}O^{10},O^6.$$

Bildung. Bei der Zersetzung der folgenden Substanzen mit Salpetersäure: des Dulcits (VII, 815), Laurent, Carlet; des Melampyrits (VII, 816), welcher Körper überhaupt mit Dulcit einerlei ist. Gilmer (*Ann. Pharm.* 123, 372); des Pectins (VII, 828) und der Pectinsäure (VII, 830), Chodnew, Frery; der Melitose (VII, 731), Berthelot; des Pflanzenschleims (VII, 684). Frank (*J. pr. Chem.* 95, 479); *Chem. Centr.* 1865, 902) erhält Schleimsäure aus Tragmith, Leinsamenschleim, Flohsamenschleim, Altheaschleim, nicht aus Salepknollen und dem Schleim der Quittensamen. — Ueber die Bildung aus Milchzucker (VII, 682), Lactose (VII, 670),

Vesmé (VII, 815 und 816). Bassorin (VII, 681) s. an den angeg. Orten. — ...ure (aus Milchzucker entstehende) Isobutylcetatglycolsäure bildet mit Salpetersäure Schleimsäure. Dafert u. Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 123, 107).

Erhitzt man Schleimsäure mit 6 At. *Einfachchlorphosphor*, so werden Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Krystalle von Chlorbichlorformenyl gebildet, Wichelhaus; durch Zerlegen des entstehenden Products mit Wasser wird Bichlorformensäure erhalten. Lourenço. Bouzat. Bois. $C^{12}H^{10}O^{16} + 6PCl^5 = C^{12}Cl^4H^2O^{12}Cl^2 + 8HCl + 6POCl^3$. — Der Vinester der Schleimsäure bildet mit *Chloroxalyl* Tetracetyloschleimvinester. Werigo (*Ann. Pharm.* 129, 195).

Bildet bei mehrtägigem Kochen mit 4 Th. *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. Traubensäure, keine oder nur sehr wenig Weinsäure. Hornemann (*J. pr. Chem.* 89, 305). — Bei 20-stündigem Erhitzen auf 140° mit *Hydriodsäure* und Phosphor wird viel Kohlensäure entwickelt, aus dem filtrirten Product lassen sich kleine Mengen Adipinsäure (Suppl. 1232) erhalten. Claus-Buows (*Ann. Pharm.* 128, 20).

Einfach-schleimsaures Ammoniak. — Durch Abdampfen des halbsauren Salzes in der Wärme, oder auch Zusatz von Schleimsäure zu erhalten. Farblose dünne Nadeln und Säulen, viel löslicher in Wasser als das halbsaure Salz. Johnson.

	Krystalle.		Johnson.
$C^{12}H^9O^{15}$	201	82,04	
NH^4O	26	10,61	10,50
2HO	18	7,35	7,32
$C^{12}H^9(NH^4)O^{16} + 2Aq$	245	100,00	

Bei Darstellung dieses Salzes werden auch grosse durchsichtige Krystalle mit 4,75 Proc. Wasser und 14,20 Proc. NH^4O, andere gleicher Form mit 6,53 Proc. Wasser und 11,50 Proc. NH^4O erhalten, wohl wegen halbsaurem und einfachsaurem Salz nach wechselnden Verhältnissen zusammenkrystallisiren. Johnson.

Einfach-schleimsaures Natron. — Wie das Kalisalz (V, 778) zu erhalten. Farblose glänzende Säulen, welche an der Luft verwittern. Johnson (*Ann. Pharm.* 94, 224).

	Krystalle.		Johnson.
$C^{12}H^9O^{15}$	201	68,13	
NaO	31	10,51	10,75
7HO	63	21,36	21,48
$C^{12}H^9NaO^{16} + 7Aq$	295	100,00	

Schleimsaures Bleioxyd (V, 880). — *Sechstel.* — Man tropft 2 Gr. kochende wässrige Schleimsäure in 200 Gr. kochenden Bleiessig und kocht 1½ Stunden. Der Niederschlag wird gewaschen und bei 110° getrocknet. Enco (*Zeitschr. für die gesamm. Naturw.* 16, 438).

		Bei 110°.		Krug.
12	C	72	8,73	8,71
4	H	4	0,49	0,60
6	PbO	669	81,09	81,07
10	O	80	9,69	9,62
	$C^{12}H^{4}Pb^{6}O^{16}$	825	100,00	100,00

Zuckersäure (V, 885).

$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^{10}O^{10},O^{6}$.

Bildung. *Pogg.* 106, 211; *J. pr. Chem.* 74, 474; *Répert. chim. pure* 1, 268; *Lieb. Kopp* 1858, 251. — *Pogg.* 106, 93; *J. pr. Chem.* 76, 246; *Répert. chim. pure* 1, 269; *Lieb. Kopp* 1859, 250. — *Pogg.* 111, 160 und 201; *J. pr. Chem.* 81, 134; *Répert. chim. pure* 2, 197; *Lieb. Kopp* 1860, 259. — *Ann. Pharm.* 113, 1; *J. pr. Chem.* 81, 129; *Répert. chim. pure* 2, 128; *Lieb. Kopp* 1859, 281.

Wird ausser aus Rohrzucker und aus Traubenzucker auch aus Milchzucker durch Salpetersäure erzeugt und findet sich am reichlichsten unmittelbar nach Abscheidung der Salpetersäure in der Flüssigkeit. Wird diese mit Ca eingeengt, zur Hälfte mit Kali oder Ammoniak neutralisirt, so krystallisirt bei 8-tägigem Stehen saures zuckersaures Salz. Liebig.

Darstellung. Man erwärmt 1 Th. Rohrzucker mit 3 bis 4 Th. Salpetersäure vom 1,27 spec. Gew. bis zur beginnenden Gasentwicklung, nimmt vom Feuer, lässt auf 30° abkühlen, erhält bei dieser Temperatur, bis sich die Flüssigkeit gebräunt hat, und erhitzt. Nachdem die abgeschiedene Oxalsäure entfernt worden, übersättigt man mit kohlensaurem Kali (oder mit Ammoniak), sauert wieder mit Essigsäure an und lässt mehrere Wochen stehen. Die ausgeschiedenen Salze werden gepresst, aus heissem Wasser umkrystallisirt, gewaschen und noch 1 oder 2 Mal mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt. Indem man die Mutterlaugen einigt mit Essigsäure versetzt, wird noch mehr zuckersaures Salz erhalten, endlich krystallisirt saures oxalsaures Salz. Oder man übersättigt die heisse verdünnte Flüssigkeit mit essigsaurem Kalk von Oxalsäure befreit, mit Ammoniak übersättigt und einkocht, wobei zuckersaurer Kalk niederfällt. Er wird durch Zersetzen mit kohlensaurem Kali und Eintragen der kalischen Lösung unter Zusatz von Essigsäure in saures zuckersaures Kali verwandelt. So gewinnt man 10,9 Proc. des Zuckers an saurem Kalisalz. Heintz.

Bildungsweisen. 1. *Salpetersäure* vom 1,2 spec. Gew. erzeugt zunächst eine Säure, welche amorphe Salze bildet, später ausser anderen Producten Rechtstraubensäure und Traubensäure; auf 72,6 Th. Traubenzucker werden 27,4 Th. Traubensäure erhalten. Hornemann (*J. pr. Chem.* 85, 3070). Dieses kann zur Darstellung von Weinsäure dienen. — 2. Bei zuhaltendem Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* werden ein braunes, in Alkalien und Weingeist lösliches Harz, eine amorphe, der Pectodarinsäure (III, 670) ähnliche Säure, und Kohlensäure, aber weder Traubensäure noch Oxalsäure gebildet, der grössere Theil der Zuckersäure bleibt unverändert. Heintz. — 3. Die Säure und ihre Salze *verkohlen* mit *Fünffachchlorphosphor*, falls man nicht das Salz vorsichtig in überschüssigen Chlorphosphor einträgt, im letzteren

Falle tritt beim Erwärmen eine kurze heftige Reaction ein, bei welcher eine braune, durch Chlorphosphorsäure halbflüssige, in Wasser und Weingeist fast ganz lösliche Masse erzeugt wird. Auch so wird die Säure zerstört, ohne eine Chlorverbindung zu erzeugen. Wichelhaus (*Ann. Pharm.* 135, 248). — 4. Das Kalisalz lässt sich mit *Caseïn* nicht in Gährung versetzen. Dessaignes (*N. J. Pharm.* 25, 29; *Lieb. Kopp* 1854, 405).

Ueber die Krystallform des *sauren zuckersauren Kalis* s. Schabus (*Bestimmungen* 56; *Lieb. Kopp* 1854, 404).

Zuckersaurer Baryt. — Durch Fällen von halbzuckersaurem Kali mit salzsaurem Baryt wird ein Salz erhalten, welches mehr Baryt hält als das halbsaure Salz. Liebig. Heintz erhielt beim Eintragen von zuckersaurem Ammoniak in ammoniakalisches Chlorbarium und anhaltendes Kochen nur das halbsaure Barytsalz (V, 889), aber kochendes Barytwasser statt des ammoniakalischen Chlorbariums angewandt, bildete ein barytreicheres Salz, welches sich beim Waschen allmählich fast ganz löste.

Zuckersaurer Strontian. — Durch doppelte Zersetzung des halbsauren Kalisalzes mit löslichem Strontiansalz. Liebig.

			Liebig.
12 C	72	22,32	21,81
11 H	11	3,41	3,31
17 O	136	42,15	42,09
2 SrO	103,6	32,12	32,79
$C^{12}H^8Sr^2O^{16}+3Aq$	322,6	100,00	100,00

Aus dem einfach-zuckersauren Kali scheidet *Kalkwasser* in Kalilauge löslichen Niederschlag, welcher beim Kochen der Lösung wieder niederfällt. Der aus halbsaurem Salz durch Chlorcalcium gefällte Niederschlag löst sich im überschüssigen Chlorcalcium und im überschüssigen zuckersauren Salz. Liebig.

Zuckersaures Bleioxyd. — Das durch Fällen des einfachsauren Kalisalzes mit überschüssigem Bleizucker und mehrstündiges Kochen erhaltene Salz (V, 891, a) ist frei von Kohlensäure und Essigsäure und hält 9,04 Proc. C, 0,63 H, 10,33 O und 80,00 PbO. Liebig. Dieses bestätigt Heintz, welcher auch fand, dass das Salz unveränderte Zuckersäure hält (gegen Liebig) und dass der ganze Kohlenstoffgehalt der angewandten Zuckersäure in dieses Salz übergeht. Es ist hauptsächlich sechstel-zuckersaures Bleioxyd, welches Salz reiner durch sehr allmähliches Eintropfen von 2 Gr. saurem zuckersauren Ammoniak, welches vorher mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt ist, in 30 bis 50 Gr. Bleiessig und einstündiges Kochen erhalten wird. Heintz.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	8,73	8,73
4 H	4	0,49	0,53
10 O	80	9,69	9,76
6 PbO	669	81,09	80,98
$C^{12}H^4Pb^6O^{16}$	825	100,00	100,00

Halb. — Man tropft die Lösung von 1 Th. saurem zuckersaurem Ammoniak in warmem conc. Essig in 4 Th. gleichfalls in Essig gelösten Bleizucker, wo das halbsaure Salz als klebriger Niederschlag zu Boden fällt. — Bräunt sich bei 100° und nimmt dauernd an Gewicht ab. Heintz.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	17,35	17,01
8 H	8	1,93	2,07
14 O	112	26,99	
2 PbO	223	53,73	53,90 bis 54,44
$C^{12}H^8Pb^2O^{16}$	415	100,00	

Der durch salpetersaures Bleioxyd aus halb-zuckersaurem Kali gefällte Niederschlag löst sich im überschüssigen Fällungsmittel. Aus den kochend gesättigten Lösungen beider Salze scheiden sich beim Erkalten Krystalle, welche salpetersaures Bleioxyd halten. Liebig. S. V, 892.

Chlorblei mit zuckersaurem Bleioxyd. — Man löst 1 At. saures zuckersaures Kali mit 1 At. Chlorblei in kochendem Wasser, fällt die Lösung kochend mit neutralem zuckersauren Kali, wischt den Niederschlag nach dem Erkalten rasch und löst ihn bei Siedhitze in wässrigem kalt gesättigten Chlorblei. Beim Erkalten erscheinen mikroskopische rhombische Tafeln, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses perlglänzendes Pulver darstellen. — Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser. Heintz.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	10,39	10,50
8 H	8	1,15	1,21
16 O	128	18,47	18,45
4 Pb	414	59,76	59,73
2 Cl	71	10,23	10,11
$C^{12}H^8Pb^2O^{16},2PbCl$	693	100,00	100,00

Zuckersaures Silberoxyd. — Halb-zuckersaure Alkalien fällen Silbersalpeter nur unvollständig, klebende oder pulvrige Niederschläge mit 53 und mit 54 Proc. Metall ertheilend. Lenno.

* Zuckervinester (V, 893).

$C^{36}H^{14}O^{18} = 2C^4H^3O.C^{12}H^8O^{14}$.

Heintz. *Pogg.* 105, 211.

Bildet sich bei anhaltendem Kochen von in absolutem Weingeist gelöster Zuckersäure, oder beim Einleiten von Salzsäure in eine solche Lösung; aber wird nur nach vorgängiger Herstellung der Chlorcalciumverbindung in reinem Zustand erhalten. Man zerlegt die in möglichst wenig Wasser gelöste Verbindung mit schwefelsaurem Natron, bezeichnet den schwefelsauren Kalk, verdunstet das Filtrat im Vacuum, verreibt den Rückstand in sehr wenig absolutem Weingeist und schüttelt mit Aether, worauf der Ester durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten wird.

Strahlige Krystallmasse von bitterem Geschmack, welche beim Erhitzen leicht schmilzt und sich bei höherer Temperatur zersetzt. — Löst sich sehr leicht in Wasser.

			Heintz. Mittel.
20 C	120	45,11	44,89
18 H	18	6,77	6,72
16 O	128	48,12	48,39
$2C^4H^5O,C^{12}H^8O^{14}$	266	100,00	100,00

Chlorcalcium mit Zuckersäure. — Bildet sich beim Eintragen von Chlorcalcium in weingeistigen Zuckersäure, oder beim Einleiten von Salzsäuregas in absolutem Weingeist, in welchem zuckersaurer Kalk vertheilt ist. Im letzteren Falle gesteht die Flüssigkeit beim Erwärmen zum Brei dieser Verbindung, welchem man neben Vitriolöl und Aetzkalk von Salzsäure befreit, in Wasser löst und neben Vitriolöl zum Krystallisiren bringt. — Grosse farblose Säulen oder Tafeln, welche an nicht zu feuchter Luft haltbar sind, sich langsam mit kaltem und rascher mit heissem Wasser unter Bildung von Zuckersäure, Weingeist und Chlorcalcium zersetzen. — Löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Weingeist. Heintz.

			Heintz. Mittel.
20 C	120	37,33	37,13
18 H	18	5,60	5,62
16 O	128	39,81	40,15
Ca	20	11,04	10,85
Cl	35,5	6,22	6,25
$2C^6H^5O,C^{12}H^8O^{14}+CaCl$	321,5	100,00	100,00

Der Ester löst sich sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether.

Als Heintz saure zuckersaure Kali unter absolutem Weingeist mit Salzsäure sättigte, liess die vom Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten neben Kalk und Vitriolöl einen kalihaltenden Syrup, dessen Lösung in Weingeist mit Aether vermischt, filtrirt und verdunstet wurde. Es blieb ein Rückstand, welcher sich beim Uebergiessen mit Aether in Krystalle verwandelte, während der Aether Zuckersäureester aufgenommen hatte. Die Krystalle wurden mit wenig absolutem Weingeist ausgewaschen. — Es sind farblose durchsichtige sechsseitige Säulen von ½ Zoll Länge, welche sauer reagiren, bei 150° (wobei sie Gas entwickeln) noch nicht schmelzen, sich aber bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung zersetzen. Sie bilden mit Aether zusammengerieben ein Pulver, das sich leicht in Wasser, wenig in kaltem und gut in heissem Weingeist, welche Lösung, nur wenn sie überschüssig ist, durch Aether gefällt wird. Heintz bei 100° getrocknet:

			Heintz. Mittel.
16 C	96	43,64	43,43
12 H	12	5,45	5,53
14 O	112	50,91	51,02
$C^{12}H^8O^{14}+2C^4H^6O^2$	220	100,00	100,00

Also aus 1 At. Zuckersäure und 1 At. Weingeist unter Austritt von 4 At. Wasser entstanden. Die Krystalle wurden nur ein Mal erhalten.

Das sechstel-zuckersaure Bleioxyd zersetzt sich, wenn es mit Iodymäfer und Aether 3 Tage auf 100° erhitzt wird, nur zum kleinen Theil unter Bildung einer braunen, durch Aether auszuziehenden Substanz, welche 55,1 Proc. C, 7,67 H hält. Heintz.

* Tetracetyloschleimvinester (V, 893).

$$C^{36}H^{26}O^{24} = 2C^4H^5O,C^{12}H^4(4C^4H^3O^2)O^{14}.$$

A. Werigo. *Ann. Pharm.* 129, 195.

Biäthyltetracetylomucat.

Uebergiesst man Schleimvinester mit 4 At. Chloracetyl, so erwärmt sich die Mischung, wird halbflüssig, scheidet Krystalle aus und lässt beim Oeffnen des Rohrs viel Salzsäure entweichen. Man vollendet die Einwirkung durch Erhitzen im Wasserbade, presst die Krystalle und lässt sie aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Farblose glasglänzende Nadeln, welche bei 177° schmelzen, beim Erkalten strahlig-krystallisch erstarren und schon etwas über 160° zu sublimiren beginnen. Kocht bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. — Liefert bei der Zersetzung durch kochende Kalilauge 89,07 Proc. essigsaures Kali (Rechn. = 90,32 Proc.). — Löst sich etwas in kochendem Wasser, bei 17° in 214 Th. Weingeist von 92 Proc. und leicht in kochendem Weingeist, wenig in Aether.

			Wasserm. Mittel
36 C	216	49,77	49,84
26 H	26	5,99	6,12
24 O	192	44,24	44,04
$2C^4H^5O,C^{28}H^{16}O^{22}$	434	100,00	100,00

* Saccharamid (V, 894).

$$C^{12}N^2H^{12}O^{12} = C^{12}Ad^2H^8O^{12}.$$

Heintz. *Pogg.* 106, 93.

Man leitet trocknes Ammoniakgas durch eine mit viel Aether vermischte Lösung von Zuckervinester in möglichst wenig absolutem Weingeist, wobei sich eine gelbe zähe Masse absetzt. Diese lässt, wenn sie nach dem Abgiessen des Aetherweingeists und dem Trocknen mit kaltem Wasser gewaschen wird, Saccharamid als weisses Pulver zurück, welches aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt wird.

Flache Säulen oder Blättchen, deren wässrige Lösung neutral reagirt. Wird durch Erhitzen auf 125°, durch verdünnte Säuren, Alkalien oder kochendes Wasser zerlegt. — Löst sich etwas in kochendem absoluten Weingeist, nicht in kochendem Aether.

			Heintz. Mittel.
12 C	72	34,62	34,57
2 N	28	13,46	13,28
12 H	12	5,77	5,87
12 O	96	46,15	46,28
$C^{12}N^2H^{12}O^{12}$	208	100,00	100,00

Stammkern C^{12} [illegible] *Sauerstoffkern* $C^{12}H^{10}O^{12}$.

* Isodulcitsäure (V, 894).

$C^{12}H^{10}O^{18} = C^{12}H^{10}O^{12},O^6$.

G. Malin. *Ann. Pharm.* 145, 197.

Von Hlasiwetz u. Pfaundler (*Ann. Pharm.* 127, 365) bemerkt. — — Bildet sich bei der Oxydation von Isodulcit (VII, 1399) mit Salpetersäure.

Darstellung. Man erhält Isodulcit mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. eine Stunde oder so lange noch rothe Dämpfe entweichen, im schwachen Kochen, verjagt die meiste Salpetersäure, verdünnt, versetzt mit Kalkmilch bis zur beginnenden alkalischen Reaktion und fällt das Filtrat mit Bleizucker. Aus dem gewaschenen Bleisalz wird durch Zerlegen mit Hydrothion und Eingengen des Filtrats ein Syrup erhalten, welcher bei wochenlangem Stehen Krystalle der Säure liefert.

Eigenschaften. Farblose glasartig durchsichtige Körner von saurem Geschmack. Schmilzt im Wasserbade, verliert dauernd an Gewicht und bräunt sich.

	Neben Vitriolöl.		Malin. Mittel.
12 C	72	31,86	31,65
10 H	10	4,42	4,75
18 O	144	63,72	63,60
$C^{12}H^{10}O^{18}$	226	100,00	100,00

Die Säure reducirt *Kupferoxydkali* nicht. — Sie löst sich leicht in *Wasser* und bildet meist *halbsaure* Salze. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus der syrupdicken Lösung bei langem Stehen.

Barytsalz. — Aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Baryt oder aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Chlorbarium. — Undeutlich krystallischer Niederschlag, etwas löslich in Wasser.

	Bei 100°.		Malin.
12 C	72	19,94	19,25
8 H	8	2,21	2,45
2 Ba	137	37,95	38,00
18 O	144	39,90	40,30
$C^{12}H^8Ba^2O^{18}$	361	100,00	100,00

Kalksalz. — Wie das Barytsalz zu erhalten.

	Bei 120°		Malin.
12 C	72	27,27	27,3
8 H	8	3,03	3,2
2 Ca	40	15,15	15,5
18 O	144	54,55	53,9
$C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{18}$	264	100,00	100,0

Kadmiumoxydsalz. $C^{12}H^{8}Cd^{2}O^{18}$. — Wie die vorigen Salze dargestellt, bildet es undeutlich krystallische Ausscheidungen und Häute mit 21,2 Proc. C, 2,7 H (Rechn. 21,4 Proc. C, 2,4 H).

Bleioxydsalz. — Aus der wässrigen Säure fällt Bleizucker ein basisches Salz, welches bei 120° 12,0 Proc. C, 1,3 H, 64,0 Proc. Blei hält, etwa der Formel $C^{12}H^{8}Pb^{4}O^{18}$ entsprechend (Rechn. = 11,3 Proc. C, 0,9 H, 65,1 Pb).

Das *Silberoxydsalz* ist ein weisser etwas in Wasser löslicher Niederschlag, welcher sich am Lichte färbt.

Die Säure löst sich kaum in *Weingeist*.

Schluss des Supplementbandes.